

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

DIPLOMSKI RAD

**UTJECAJ 1,2,3,4-BUTANTETRAKARBOKSILNE KISELINE NA VEZIVANJE
β-CIKLODEKSTRINA S PAMUČNIM I PAMUK POLIESTERSKIM
MATERIJALOM**

MARTA DUŠKOVIĆ

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ 1,2,3,4-BUTANTETRAKARBOKSILNE KISELINE NA VEZIVANJE
β-CIKLODEKSTRINA S PAMUČNIM I PAMUK POLIESTERSKIM
MATERIJALOM

Mentorica:

Izv. prof. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac

MARTA DUŠKOVIĆ

10421/TTI-TKME

Zagreb, rujan 2018.

Diplomski rad je izrađen na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju, Savska cesta 16/9.

Rad sadrži:

Broj stranica: 67

Broj tablica: 7

Broj slika: 49

Broj literaturnih izvora: 26

Članovi povjerenstva:

1. Doc. dr. sc. Anita Tarbuk, predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac, članica
3. Doc. dr. sc. Jasna Jablan, članica
4. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, zamjenica članice

Rad je pohranjen u knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta, Prilaz baruna Filipovića 28a.



Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780
Bolničke zaštitne tekstilije

SAŽETAK

Ciklodekstrini su ciklički oligosaharidi dobiveni enzimskom degradacijom škroba. Poznati kao proizvodi koji imaju sposobnost stvaranja inkluzijskih kompleksa. U radu je proveden postupak kompleksiranja primjenom mehanike gibanja u mlinu te postupcima odležavanja u hladnjaku pri 4 °C ili u sušioniku na 60 °C. U diplomskom radu provedeno je ispitivanje utjecaja 1,2,3,4-butanetrakarboksilne kiseline na vezivanje inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrin - čajevac s celulozom i celuloza poliesterskim materijalom primjenom konvencionalnog i mikrovalnog načina zagrijavanja. Nakon provedenih obrada i procesa pranja kod svih uzoraka provedene su analize: Fourierova transformirajuća infracrvena spektrofotometrija (FTIR), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i termogravimetrijska analiza (TGA) .

Ključne riječi: pamuk, pamuk/PES, β -ciklodekstrini, 1,2,3,4-butanetrakarboksilna kiselina

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Celulozni materijal (pamuk) – građa, fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva – reaktivnost celuloznih materijala	2
2.1.1. Mješavine pamuk/poliester – građa poliestera i njegov utjecaj na fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva	5
2.2. β -ciklodekstrini i njihova primjena u tekstilstvu	7
2.2.1. Osnovna građa i fizikalno kemijska svojstva β -ciklodekstrina i inkluzijskih kompleksa	10
2.2.2. Postupci nanošenja i vezivanja β -ciklodekstrina	13
2.3. Polikarboksilne kiseline i njihova primjena u obradi tekstila	16
2.3.1. 1,2,3,4-butanetrakarboksilna kiselina – građa, fizikalno-kemijska svojstva	17
2.4. Primjena mikrovalne i konvencionalne energije u procesima oplemenjivanja tekstilija	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Zadatak rada	20
3.2. Materijali i postupci oplemenjivanja	20
3.2.1. Materijali	20
3.2.2. Priprema otopine β -ciklodekstrina i eteričnog ulja	21
3.2.3. Priprema kupelji za vezivanje β -ciklodekstrina na materijal	21
3.2.4. Pranje	22
3.2.5. Pregled uzoraka i obrada	23
3.3. Metode analize	25
3.3.1. Visokorezolucijski elektronski mikroskop	25
3.3.2. Fourierova infracrvena spektroskopija	26
3.3.3. Termogravimetrijska analiza	28
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Morfološka karakterizacija površine skenirajućim elektronskim mikroskopom	30
4.2. FTIR spektri	48
4.3. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE	54
5. ZAKLJUČCI	62
1. PRILOG: POPIS KRATICA	67

1. UVOD

Ciklodekstrini (CD) su ciklički oligosaharidi građeni od glukopiranoznih monomera međusobno vezanih α -1,4-glikozidnom vezom [6].

Industrijski se dobivaju enzimatskom razgradnjom škroba, a enzim koji razgrađuje zove se ciklodekstrin glukozil transferaza (CGT-aza). Poznati su kao proizvodi koji su sposobni da tvore inkluzijske komplekse sa raznim organskim i anorganskim molekulama, mijenjajući pri tome fizikalno-kemijska svojstva molekula [8].

Ciklodekstrini imaju poseban značaj u farmaceutskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji te poljoprivredi i tekstilu.

Ciklodekstrini mogu biti različitog stupnja polimerizacije pa se u skladu s tim označavaju grčkim slovima: α - ciklodekstrin, β - ciklodekstrin i γ - ciklodekstrin [2].

Postoje fizikalne i kemijske metode vezivanje ciklodekstrina na tekstilnu površinu.

U ovom radu provedeno je ispitivanje utjecaja 1,2,3,4-butantetrakarboksilne kiseline na vezivanje inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrin - čajevac s celulozom i celuloza poliesterskim materijalom primjenom konvencionalnog i mikrovalnog načina zagrijavanja.

Za fizikalno-kemijsku i morfološku karakterizaciju su korištene sljedeće metode analize: Fourierova transformirajuća infracrvena spektrofotometrija (FTIR), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i termogravimetrijska analiza (TGA). Morfološkom karakterizacijom i proučavanjem fizikalno-kemijskih promjena možemo utvrditi uspješno vezivanje β -ciklodekstrina na celulozni i celuloza poliesterski materijal.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Celulozni materijal (pamuk) – građa, fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva – reaktivnost celuloznih materijala

Pamuk je najšire i najviše upotrebljavano tekstilno vlakno te jedna od najvažnijih sirovina za izradu tekstilija za raznovrsna područja upotrebe.

Poznato je 40 vrsta pamučnih biljaka koje pripadaju rodu *Gossypium*, porodici *Malvaceae*. Samo su *Gossypium hirsutum*, *Gossypium barbadense*, *Gossypium herbaceum* i *Gossypium arboreum* kultivirane za uzgoj s ciljem dobivanja vlakana. Za suvremenu proizvodnju pamuka karakterističan je monokulturni uzgoj na velikim površinama uz primjenu brojnih agrotehničkih mjera. Kada biljka odcvate nastaju čahure s pregradama u kojima se razvijaju sjemenke, a iz sjemenke izrastaju vlakna [1].



Slika 1. Otvorena čahura s vidljivim lenticama vlakna [2]

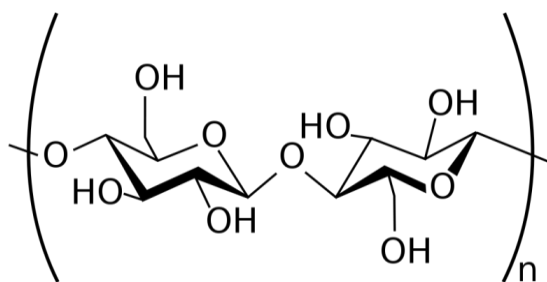
Iz jedne sjemenke izrasta oko 2000 do 7000 vlakana, a svako vlakno je jedna stanica, zbog čega se pamučna vlakna ubrajaju u jednostanična vlakna. Sva vlakna u jednoj čahuri ne narastu jednake duljine, a niti ne zriju do jednakog stupnja zrelosti.

Temeljna građevna tvar pamuka, kao i ostalih celuloznih materijala je celuloza. U nekim je vlaknima ona zastupljena u veoma velikom postotku, u drugima u nešto manjem, ali kod svih celuloznih vlakana upravo celuloza određuje njihova svojstva.

Celuloza je polimerna tvar koja izgrađuje biljni svijet. Po kemijskoj građi sastoji se od ugljika (C), vodika (H), i kisika (O). To je polisaharid stvoren u biljkama fotosintezom, složenim procesom u kojem se iz ugljikovog dioksida (CO_2) i vode (H_2O) djelovanjem

UV-zračenja Sunčevog spektra sintetiziraju molekule glukoze koje polimeriziraju tvoreći polimer celulozu.

Kemijska formula celuloze je $(C_6H_{10}O_5)_n$, gdje se "n" odnosi na broj ponavljajućih glukoznih ostataka [1].



Slika 2. Strukturna formula celuloze [3]

Pored celuloze u vlaknu su u manjoj količini prisutne i druge prirodne popratne tvari te su tvari pektini, voskovi, organske kiseline, proteini, minerali, a većinom se nalaze u vanjskom dijelu vlakna.

Pektini se sastoje od poligalakturonske kiseline i njezinih Ca-, Fe- ili Mg- soli. Voskovi sadrže masne kiseline i estere ugljikovodika s 24 do 30 C-atoma, od mineralnih tvari radi se o spojevima Ca, Mg, K i Na. Pored toga vlakno sadrži i određenu količinu upijene vlage. Postotni udio tih raznovrsnih tvari ponešto je različit u pojedinim vrstama pamuka, što ovisi genetskim i klimatskim čimbenicima, sastavu tla, primjenjenim agrotehničkim mjerama tijekom uzgoja biljke i sl.

U tablici 1. su navedeni podaci o postotnom udjelu raznih tvari u sirovom pamuku.

Tablica 1. *Kemijski sastav pamučnog vlakna [1]*

Tvar	Udio, % mas.
Celuloza	88 do 89
Apsorbirana vlaga	7 do 10
Pektini	0,6 do 1,1
Proteini	1,0 do 1,8
Organske kiseline	0,5 do 0,9
Voskovi	0,4 do 0,9
Ostalo	1,0
Mineralne tvari i pepeo	0,6 do 1,5

Za pamučna vlakna se može reći da su dovoljno čvrsta za vrlo raznovrsne tekstilne primjene, premda čvrstoća varira ovisno o vrsti pamuka te se nalazi u području 20 do 50 cN/tex. Gustoća vlakna iznosi 1,53 do 1,55 g/cm³ i po toj vrijednosti pamuk se ubraja u vlakna srednjih gustoća.

Ponašanje pamučnih vlakana pri djelovanju raznih kemikalija prvenstveno je određeno otpornošću celuloze na razna kemijska sredstva. Celuloza je netopiva u vodi i relativno otporna na djelovanje lužina, što omogućuje pranje i iskuhavanje celuloznih tekstilija u alkalnom mediju. Prema djelovanju kiselina celuloza je općenito osjetljivija nego prema djelovanju lužina. Postojana je na djelovanje razrijeđenih organskih i anorganskih kiselina pri sobnoj temperaturi, ali pri povišenim temperaturama i takve kiseline mogu izazvati oštećenje celuloze. Općenito se može istaknuti relativno dobra otpornost prema alkalijama i organskim otapalima, a manja prema anorganskim kiselinama. Navedena svojstva su od iznimne važnosti pri postizanju različitih višefunkcionalnih svojstava tekstilija izrađenih od celuloze [1].

Pamučno vlakno je prilično higroskopsko, repriza iznosi 8,5%, ali stvarna sposobnost upijanja vlage u standardnoj atmosferi ovisno o porijeklu pamuka i kreće se od 6 do 9,5%. U prostoru 100%-tne relativne vlažnosti zraka pamučno vlakno apsorbira 25 do 27% vlage. Zbog svoje hidrofilnosti i higroskopsnosti pamučno vlakno nije sklono nabijanju statičkim elektricitetom iz čega proizlazi izuzetna udobnost pri upotrebi predmeta izrađenih od pamuka [1].

2.1.1. Mješavine pamuk/poliester – građa poliesteru i njegov utjecaj na fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva

Poliesterska se vlakna definiraju kao vlakna građena od linearnih poliesterskih makromolekula u kojima je maseni udio estera tereftalne kiseline i nekog dialkohola najmanje 85%. Stoga je za makromolekule koje izgrađuju ova vlakna karakteristično prisustvo eterskih (-CO-O) veza koje povezuju konstitucijske jedinice i po kojima je i cijela skupna dobila naziv poliesterska vlakna.

Najveći dio poliesterskih vlakana je po kemijskoj građi poli(etilen-tereftalat), a kratica za taj polimer i vlakno načinjeno od njega je PET i u pravilu se rabi kada se želi naglasiti da se radi o PES vlaknu od poli(etilen-tereftalata).

Poliesterski polimeri za proizvodnju vlakana dobivaju se stupnjevito (kondenzacijskom) polimerizacijom tj. poliestifikacijom iz dikarboksilne kiseline (ili njenog estera) i dialkohola (diola), a pritom se najčešće koriste:

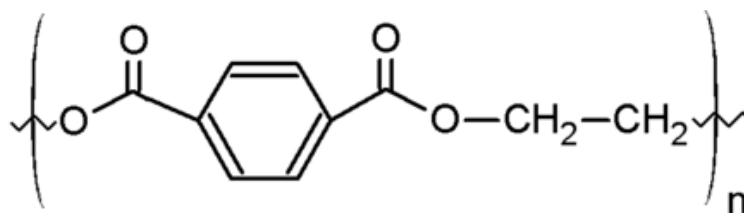
- Tereftalna kiselina (TPA)
- Dimetiltereftalat (DMT)
- 1,2-etandiol
- 1,4-butandiol
- 1,4-cikloheksandimetilol

Monomerni spojevi za dobivanje PET vlakana su tereftalna kiselina, 1,4-dimetiltereftalat i etilen glikol. Sintaza se odvija u dva koraka. U prvoj fazi se najprije stvara bis(2-hidoksietil-tereftalat) koji se potop u drugoj fazi polimerizira stupnjevito polimerizacijom do potrebne veličine makromolekula.

S obzirom na korištene na korištene monomernu spojeve (dikiselina ili ester dikiseline) razlikuju se dva postupka sinteze PET polimera:

- TPA postupak izravne esterifikacije tereftalne kiseline i etilen-glikola
- DMT postupak ili postupak preesterifikacije, u kojem se kao monomerni spojevi koriste dimetiltereftalat i etilen glikol.

Neovisno o tome da li je PET sintetiziran primjenom TPA ili DMT postupka polimerna molekula je građena od iste osnovne konstitucijske jedinice:



Slika 3. Strukturna formula poli(etilen-tereftalata) [4]

Sve vrste poliesterskih polimera za vlakna su termoplastični i taljivi polimeri, pa se vlakna ispredaju postupkom iz taline na temperaturi od 290-315°C.

Svojstva PES vlakana uvelike ovise o procesnim parametrima sinteze, ispredanja i naknadnih obrada vlakana kao i o kemijskom sastavu polimera. Unatoč velikoj raznolikosti poliesterskih vlakana, mogu se istaknuti neka zajednička svojstva. Standardna PES vlakna proizvode se kao vlasasta, duljine i finoće prilagođene duljini i finoći prirodnih vlakana te kao mono- i multi- filamentna vlakna neograničene dužine. Za potrebe pamučne industrije proizvode se nešto grublja vlakna finoće 1,3-6,7 dtex, a režu se na duljinu 32 - 40 mm. Sjaj im se umanjuje dodatkom TiO_2 u polimernu talinu prije oblikovanja vlakana (matiranje).

PES vlakna općenito imaju izvrsna mehanička svojstva. To su čvrsta vlakna, čvrstoća se gotovo ne smanjuje ni u mokrom stanju. Čvrstoća standardnih tipova vlakana nalazi se unutar granica od 30 do 70 cN/tex, a za tip vlakna velike čvrstoće od 60 do 90 cN/tex. Posljedica tih izvrsnih mehaničkih svojstava je velika sklonost pilingu, osobito odjeće i proizvoda od mješavine pamuk/PES. Vlakna su vrlo kompaktne građe – gustoća je u rasponu od 1,38 do 1,44 g/cm³.

Kako u kemijskoj građi ne sadrže slobodne aktivne skupine (npr. hidroksilne), a i zbog velikog udjela kristalnosti PES vlakna vrlo slabo upijaju vodu i vlagu iz zraka. Repriza je sve 0,5%. Iz istog se razloga i teško boje pa su za bojenje razvijeni posebni postupci uz primjenu disperznih bojila. Mala sposobnost upijanja vlage i zadržavanja vode omogućuje lako pranje proizvoda i brzo sušenje.

Kemijska otpornost vlakna je vrlo dobra, posebice prema kiselinama. Vlakna su osjetljivija na alkalije, osobito pri povišenim temperaturama, jer u takvim uvjetima može doći do njihovog površinskog otapanja.

PES vlakna pokazuju veliki električni otpor koji se zbog male sposobnosti upijanja vlage bitno ne smanjuje pri višim relativnim vlagama zraka. To je razlog da PES vlakna pokazuju veliku sklonost nabijanju statičkim elektricitetom.

Termička otpornost vlakana je vrlo dobra, vlakna omekšavaju na temperaturi iznad 230°C, a tale se u području od 250 do 260°C.

Vlakna su vrlo otporna na mikroorganizme, osobito prema djelovanju bakterija [1].

U materijalima izrađenim od mješavine pamuka i poliestera svaka komponenta pridonosi poboljšan negativnih svojstava druge.

Tekstilije od mješavina poliestera s pamukom odlikuju se većom čvrstoćom, trajnijim svojstvima, mekoćom, manjom sklonošću nabijanja sa statičkim elektricitetom i manjim stvaranjem pilinga.

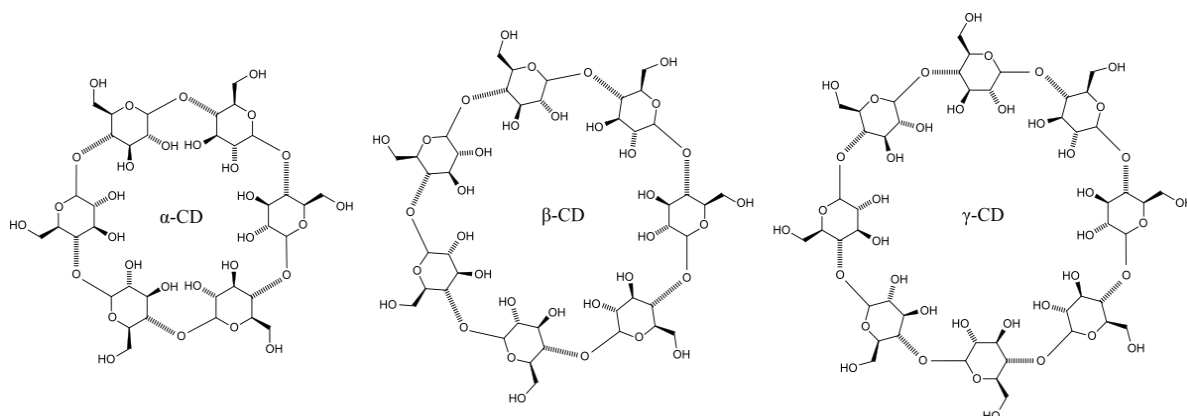
2.2. β -ciklodekstrini i njihova primjena u tekstilstvu

Ciklodekstrini (CD) su ciklički oligosaharidi građeni od glukopiranoznih monomera međusobno vezanih α -1,4-glikozidnom vezom. Ciklodekstrini s manje od 6 glukopiranoznih jedinica ne mogu nastati zbog steričkih razloga, dok ciklodekstrini s više od 8 glukopiranoznih jedinica nemaju farmaceutski značaj. S porastom broja glukopiranoznih jedinica u strukturi povećava se i promjer centralne šupljine molekule ciklodekstrina [6].

Raspored monomera u molekuli ciklodekstrina je takav da se može vizualizirati kao prsten, cilindar ili točnije, kao krnji stožac s centralnom šupljinom. Strukturne glukopiranozne jedinice postavljene su oko zamišljene centralne osi i svi atomi kisika glukozidnih veza su usmjereni prema unutrašnjosti molekule, stoga one poprimaju konformaciju stolca. Nagnut položaj glukopiranoznih prstena daje ciklodekstrinu oblik blago konusnog cilindra. Hidroksilne skupine glukozidnih ostataka smještene su pravilno i usmjerene su od centra obruča. Takva molekularna struktura je hidrofilna izvana, a hidrofobna iznutra. Hidrofobni karakter potječe od toga što se u unutrašnjoj šupljini nalaze kisikov i vodikov atom. Time šupljina ima manje hidrofilan karakter od vode koja ju okružuje, te može primiti hidrofobne molekule. Upravo zahvaljujući toj svojoj strukturi mogu tvoriti inkluzijske komplekse s mnogim hidrofobnim molekulama,

mijenjajući pri tome fizikalno-kemijska svojstva molekula ugrađenih u šupljinu ciklodekstrina. Zbog rigidne prirode cikličke strukture molekule ciklodekstrina primarne i sekundarne hidroksilne skupine nalaze se na suprotnim stranama šupljine, dok unutarnje zidove CD-a tvori hidrofobna okosnica ugljika glukopiranoznih monomera, što čini centralnu šupljinu nešto hidrofobnijom od vanjske površine. Takva građa odgovorna je za hidrofilna svojstva vanjskog dijela molekule i relativno dobru topljivost ciklodekstrina u vodi te za lipofilni karakter šupljine i sposobnost stvaranja inkluzijskih kompleksa s brojnim hidrofobnim molekulama [7].

Ciklodekstrini se industrijski dobivaju enzimatskom razgradnjom škroba. Enzim koji razgrađuje zove se ciklodekstrin glukozil transferaza (CGT-aza), a proizvode ga bakterije (najčešće se koristi *Bacillus macerans*). Razgradnjom škroba dobivaju se ciklični i aciklični dekstrini nakon čega se izdvajaju ciklodekstrini, i to najčešće β -CD, radi jednostavnog i jeftinijeg postupka izdvajanja. Tehnologija proizvodnje je ekološki prihvatljiva, a zbog velike količine proizvodnje β -ciklodekstrin je povoljan za industrijsko korištenje [8].



Slika 4. Struktura i dimenzije α -, β -, γ -ciklodekstrina [6]

Poznati su kao proizvodi koji su sposobni da tvore inkluzijske komplekse sa raznim organskim i anorganskim molekulama, mijenjajući pri tome fizikalno-kemijska svojstva molekula. Ta njihova sposobnost može biti upotrebljena, npr. za uklanjanje neugodni mirisa s tekstila, kompleksiranje i otpuštanje mirisa ili "skin-care-active" supstanci poput vitamina, kofeina i mentola kao i bioaktivne supstance poput biocida i insekticida i sl.

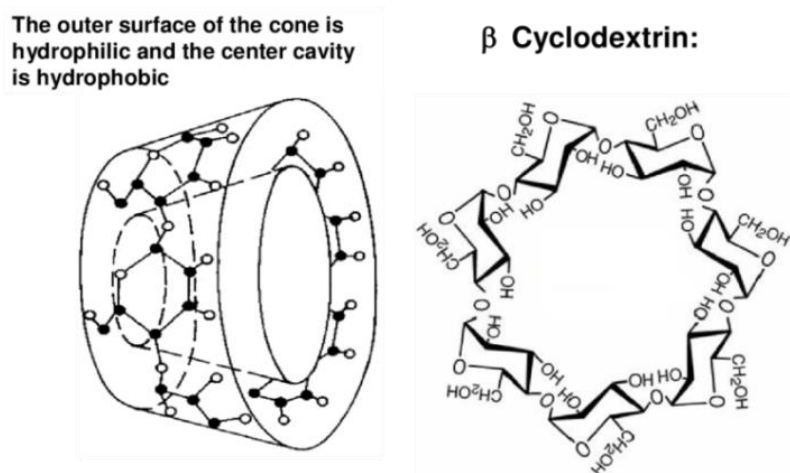
Danas za ciklodekstrine postoji veliki interes u svijetu u prvom redu zbog njihove široke primjene u raznim granama industrije. Od posebnog značaja je primjena CD u farmaceutskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, poljoprivredi, tekstilu itd..

Zbog zanimljivih karakteristika i netoksičnosti, odnosno biorazgradljivosti, CD se mogu upotrebljavati u tekstilnoj industriji u procesu bojadisanja tekstila, pranja, kompleksiranja sa polimerima na vlaknima, tj. procesima modifikacije površine vlakana.

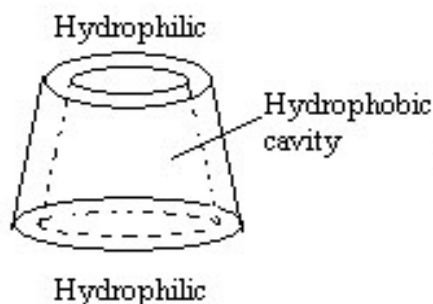
Mogu se koristiti u procesima bojadisanja gdje tvore komplekse sa molekulama bojila pa, uz neka ograničenja, djeluju kao retarderi i egalizatori. Najveća prednost tih kompleksa je to što u procesu bojadisanja nisu potrebna druga pomoćna sredstva. Uz to smanjuju količinu bojila u otpadnoj kupelji za bojadisanje. U procesima pranja, dodavanjem CDa u fazi ispiranja uklanjaju se nepoželjni surfaktanti zaostali na materijalu. Ciklodekstrini se mogu i trajno vezati na površinu tekstilnog materijala da bi se modificirala njegova svojstva. Tako se, ovisno o kompleksirajućim molekulama, može postići: UV zaštita, antimikrobna zaštita, zaštita od insekata, zadržavanje neugodnih mirisa ili sporo otpuštanje ugodnih mirisa. Moguće je i kompleksiranje farmaceutski aktivnih tvari, što se može koristiti u medicinske svrhe [8].

2.2.1. Osnovna građa i fizikalno kemijska svojstva β -ciklodekstrina i inkluzijskih kompleksa

Unutrašnjost molekule ciklodekstrina omeđena je atomima ugljika i kisika eterskih veza glukopiranoznih jedinica (C-C, C-H i C-O-C veze), što daje lipofilni karakter šupljini i sposobnost stvaranja inkluzijskih kompleksa s različitim hidrofobnim molekulama (molekularno kapsuliranje). β -CD je najčešće korišten u različitim granama industrije i znanosti zbog veličine centralne šupljine, jednostavnog načina dobivanja i ekonomskih razloga no nedostatak je ograničena topljivost u vodi pri sobnoj temperaturi. U molekuli β - ciklodekstrina stvara se prsten od 7 vodikovih veza koje uzrokuju veću rigidnost molekule i relativno nisku topljivost β -ciklodekstrina u odnosu na ostale prirodne ciklodekstrine te iznosi 1,85 g/100 mL vode [10]. Takvo ponašanje β -CD posljedica je vrlo jakih vodikovih veza unutar molekule ciklodekstrina. Povećanje topljivost β -CD postiže se supstitucijom hidroksilnih skupina koje sudjeluju u nastajanju vodikovih veza. Površina ciklodekstrina postaje dovoljno hidrofilna, zbog velikog broja hidroksilnih skupina, što omogućava relativno dobru topljivost ciklodekstrina u vodi, a samim tim i kompleksa [7].



Slika 5. Oblik i struktura β - ciklodekstrina [9]



Slika 6. Izgled molekule ciklodekstrina [12]

Topljivost prirodnih ciklodekstrina nije razmjerna broju prisutnih hidroksilnih skupina. Tako je topljivost α -ciklodekstrina u vodi nešto viša nego topljivost β -ciklodekstrina, iako on sadrži više hidroksilnih skupina

U čvrstom stanju ciklodekstrini predstavljaju sitan kristalni prah. Oblik kristala karakterističan je za svaki CD. Kristali sadrže određenu količinu kristalne vode, čija se količina može mijenjati. Pri potpunoj dehidraciji, CD prelaze u amorfnu formu [8].

Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva prirodnih ciklodekstrina [7]

Svojstva	α -ciklodekstrin	β -ciklodekstrin	γ -ciklodekstrin
Broj glukopiranoznih jedinica po molekuli	6	7	8
Unutrašnja dimenzija (pm)	470-530	600-680	750-830
M (g mol ⁻¹)	972	1135	1297
Topivost u vodi na 20°C (g/100 ml)	14,5	1,85	0,20

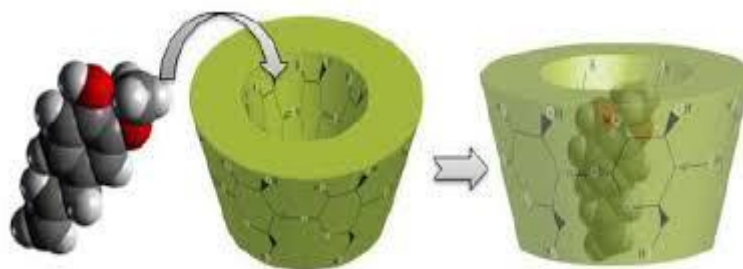
Bitna karakteristika CD je da ne opterećuju otpadne vode i da su biorazgradivi. Kemijska potrošnja kisika CD se ne razlikuje od kemijske potrošnje kisika ostalih

pomoćnih sredstava koja se upotrebljavaju u tekstilnoj industriji te se zbog toga očekuje sve veća upotreba na tom području.

Najznačajnije obilježje CDa je njihova sposobnost stvaranja čvrstih inkluzijskih spojeva ("domaćin-gost" spojevi) sa širokim rasponom krutih, tekućih i plinskih spojeva kroz molekularno kompleksiranje.

Formiranje inkluzijskih kompleksa CDa je složen proces koji uključuje mnoge faktore između domaćina šupljine i gosta molekule. Lipofilna šupljina molekule CDa pruža mikrokruženje u koje tvari koje su kompatibilne s veličinom hidrofobne šupljine mogu ući i stvoriti inkluzijski spoj pri čemu nijedna kovalentna veza nije slomljena ili formirana tijekom formiranja inkluzijskog spoja [6].

No, moguće je i stvaranje kompleksa s molekulama značajno većim od centralne šupljine. Tada se u šupljinu ciklodekstrina uklapaju neki dijelovi molekula ili njezini pokrajnji lanci.



Slika 7. Formiranje inkluzijskog procesa [7]

1:1 spojevi su najjednostavniji i najčešći slučaj. Međutim, 2:1, 1:2, 2:2 ili čak još složeniji spojevi, te ravnoteže višeg reda gotovo uvijek postoje istovremeno. Inkluzija CDa ima značajan efekt na fizikalno-kemijska svojstva gostujuće molekule budući da su one privremeno uključene u šupljinu domaćina [11].

Inkluzijski kompleksi mogu nastati različitim tehnikama pripreme koje ovise i o svojstvima aktivnog materijala, kinetičkoj ravnoteži, o ostalim sastojcima koji sudjeluju u formulaciji te željenoj količini doziranja aktivnih tvari.

Među korištenim metodama za pripremu inkluzijskih kompleksa su:

- Jednostavna metoda miješanja suhe tvari

- Miješanje u otopinama i suspenzijama nakon čega slijedi postupak odvajanja
- Priprema paste
- Termo-mehaničkim tehnikama. [11]

2.2.2. Postupci nanošenja i vezivanja β -ciklodekstrina

Različita tvari nanose se na tekstil različitim tehnikama prilikom proizvodnje s ciljem postizanja željenih svojstva. Odabir postupka ili tehnike ovisi o prirodi sredstva i o prirodi tekstila, kao i o količini sastojka koja će se dodati.

S obzirom na postupke, odnosno oblike nanašanja sredstva na tekstil razlikujemo slijedeće načine [6]:

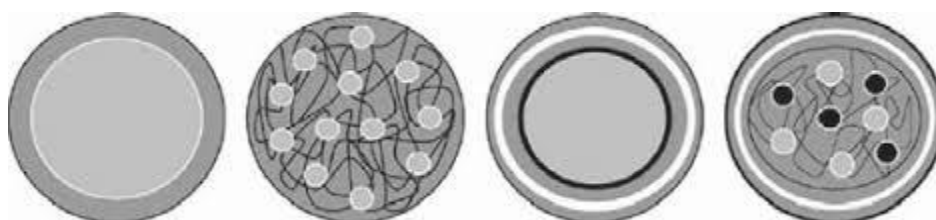
- mikroinkapsuliranje,
- kompleksiranje,
- naslojavanje,
- cijepljenje,
- dodatak sredstava tijekom proizvodnje (npr. koekstruzija).

Koncept mikroinkapsulacije smatra se da potječe iz 1930-ih godina kada je korištena tehnika nanašanja prskanjem (engl. spray-drying). Inkapsulirali su se materijali s promjenom faza (engl. phase-change materials - PCMs), sa željom da se smanje ekstremne razlike u temperaturi kojima su astronauti izloženi tijekom misija u svemiru. Nakon toga dolazi do širenja primjene ove tehnologije u gotovo sva područja ljudskog djelovanja. U posljednjih 25 godina intenzivno se istražuje primjena mikrokapsula u poljoprivrednoj, prehrambenoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji.

Mikroinkapsulacija je tehnika kojom se izoliraju čestice u (tekućem, krutom ili plinovitom stanju) unutar ovojnice (ljuske) te se dobivaju proizvodi sfernog oblika, mikro ili nanometarske veličine. Ovojnica štiti aktivnu tvar, tj. jezgru od vanjskog okruženja. Mikrokapsule su čestice u rasponu veličine 1–1000 μm koje sadrže aktivnu tvar (u tekućem ili krutom stanju) okruženu prirodnom, semi-sintetičkom ili sintetičkom polimernom ovojnicom (membranom). Sastoje se od dva dijela, odnosno od jezgre i ovojnice.

Struktura mikročestica se općenito može klasificirati na više načina:

- mikrokapsula s jednom jezgrom okružena slojem - ovojnicom, tj. stijenkom materijala;
- mikrosfera s raspršenom jezgrom u kontinuiranoj mreži matrice;
- složenije strukture, tj. višeslojne mikrokapsule ili višeljusne mikrosfere, sl.7

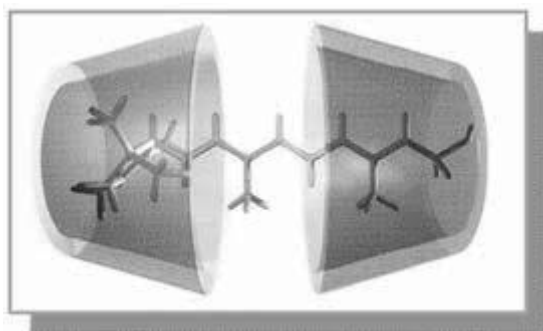


Slika 8. Različite morfologije mikročestica dobivenih mikroinkapsuliranjem: (a) mikrokapsula, (b) mikrosfera, (c) i višeslojna mikrokapsula (d) višeljusna i višejezgretna mikrosferna [13]

Inkapsulirati se može širok izbor materijala, ovisno o zahtjevima: pigmenti, bojila, monomeri, katalizatori, sredstva za stvrdnjavanje, usporivači gorenja, omekšivači.

Mikroinkapsulacija može imati značajnu ulogu u postizanju dulje trajnosti i učinkovitosti inkapsuliranog sredstva, kao i eliminaciji loših mirisa, ali i otpuštanju ugodnih mirisa. Može se reći da je primjena mikrokapsula na tekstilnim materijalima uspješna kada mikrokapsule opstanu na materijalu nakon višestrukih ciklusa pranja i sušenja kojima su podvrgnute, što je jedan od većih zahtjeva. Kako bi korisnik bio zadovoljan, mikrokapsule moraju djelovati dovoljno dugo, gotovo koliko je i rok trajanja tekstilnog materijala [14].

Kompleksiranje je nastajanje kompleksnih spojeva između dvaju ili više vrsta iona ili molekula. Ukoliko se kompleksiranje koristi u području kozmetotekstilija, tj. za potrebe vezivanja sredstva na tekstil, tada se najčešće odnosi na stvaranje inkluzijskih kompleksnih spojeva [13].



Slika 9. Shematski prikaz vitamina E i ciklodekstrina[13]

Postoji nekoliko načina vezivanja CD-a na tekstilnu površinu.

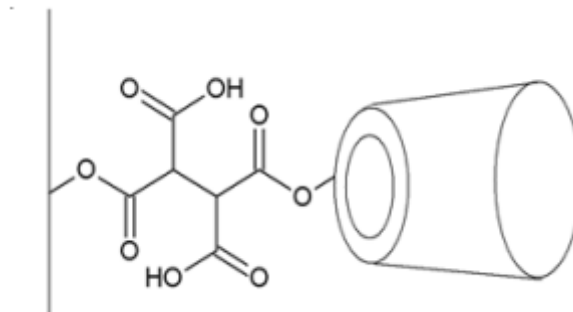
Fizikalne metode sastoje se od otapanja derivata CD-a s hidrofobnim lancima u polimernoj otopini prije formiranja samog vlakana. CD-i imaju tendenciju migriranja na površinu, tvoreći raspoložive šupljine za inkluzije.

Kemijske metode uključuju: 1. sinteze derivata CD-a s ionskim bočnim skupinama koje su u međusobnom djelovanju s ionskim skupinama vezanim za vlakna; 2. sinteze reaktivnih derivata CD-a koji se cijepa na tekstiliju uz pomoć veziva.

Postojano vezivanje ciklodekstrina na celulozna vlakna jedan je od najzahtjevnijih postupaka kemijske modifikacije materijala [6]. Za što bolje vezivanje kompleksa na tekstiliju koriste se različiti umreživači.

Jedna od najjednostavnijih metoda direktnog nanašanja aktivnog sredstva na površinu tekstilije je naslojavanje. Može se provesti uranjanjem tekstilije u kupelj u kojoj se nalazi aktivno sredstvo, mikro ili nano čestice ili kapsule. Učinkovitost nanašanja aktivnih tvari će uvelike ovisiti o vrsti vlakna (kemijskom sastavu, hidrofobnosti ili hidrofilnosti) i o aktivnom sredstvu. Na primjer, aktivna sredstva s većim afinitetom će lako formirati tanki sloj na površini polimera. U mnogim će slučajevima naslojene tkanine otpustiti znatnu količinu aktivnih tvari neposredno nakon upotrebe ili procesa održavanja [13].

Kovalentno cijepljenje (engl. grafting) različitih tvari najčešća je vrsta vezivanja na prirodnim vlaknima, koja uključuje korištenje veziva (bindera) specifično pogodnih za tekstilne sustave uz naglasak na dobru kompatibilnost s kožom.



Slika 10. Cijepljenje β -CD preko 1,2,3,4, butanetetrakarboksilne kiseline (BTCA) na pamučnu tekstil [16]

Često korištene vrste veziva su umreženi silikoni, poliakrilati, polietilen-vinilacetati i poliuretani. Određena količina veziva, obično 0,25% do 4,0% (suhe tvari po masi tkanine), je potrebna za učinkovito vezivanje mikrokapsule, kompleksa ili nanosenih čestica na vlakna kako bi se smanjio njihov gubitak tijekom njege tekstilija. Brzina otpuštanja naslojenih sredstava može biti prilagođena variranjem količine i vrste veziva koje se koristi [13].

2.3. Polikarboksilne kiseline i njihova primjena u obradi tekstila

Polikarboksilne kiseline prvi put počele su se istraživati već u 60-tim godinama zbog neodgovarajućih katalizatora te postignuti učinci obrade nisu bili zadovoljavajući.

Najčešće korištene polikarboksilne kiseline za postizanje smanjenja gužvanja celuloznih materijala su:

- 1,2,3,4-butanetetrakarboksilna kiselina (BTCA)
- limunska kiselina (CA)
- maleinska kiselina, odnosno terpolimer maleinske kiseline TPMA.

Kao umreživače u obradi protiv gužvanja teoretski je moguće primjeniti sve vrste polikarboksilnih kiselina, bez obzira na to dali se radi ravnolančastim, aromatskim, zasićenim ili nezasićenim [18].

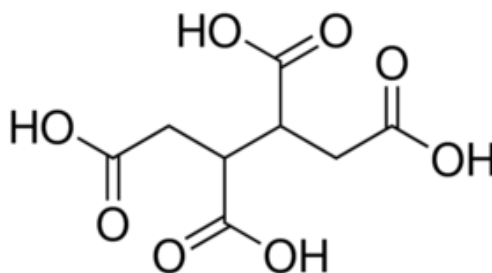
Polikarboksilne kiseline umrežavaju se s celulozom potpuno drugačijim mehanizmom reakcije, jer dok je kod klasičnih N-metilolnih sredstava mehanizam reakcije eterifikacija, ovdje je prisutna esterifikacija. Mehanizam reakcije dugo nije bio sa sigurnošću utvrđen, no pokazala se ispravnost pretpostavke da se reakcija odvija u dva stupnja, pri čemu u prvom stupnju nastaje ciklički anhidrid, a u sljedećem stupnju reaktivni anhidrid reagira s celuloznim hidroksilnim skupinama [16].

Polikarboksilne kiseline, kao nova ekološki povoljnija sredstva, imaju važni utjecaj u zamjeni klasičnih, neekoloških sredstava za obradu protiv gužvanja i u procesima umrežavanja različitih spojeva za postizanje željenih višefunkcionalnih svojstva.

2.3.1. 1,2,3,4-butantetrakarboksilna kiselina – građa, fizikalno-kemijska svojstva

BTCA je najaktivnija od dosada proučavanih PCA i pokazuje najbolje efekte obrade protiv gužvanja uz različite uvjete obrade. Postojanost obrade na pranje je vrlo visoka, kao i stupanj bjeline obrađenog materijala, a nije prisutan neugodan miris koji je pratio neke od bezformaldehidnih obrada. Efeti obrade u slučaju bilo kojeg umreživača ovise samog umrežavanja celuloze.

Lanac BTCA je vrlo fleksibilan jer se C-atomi koji nose karboksilne skupine mogu rotirati čime se postiže povećanje udaljenosti između karboksilnih grupa. Zbog ove mogućnosti prilagodbe razmaka između celuloznih hidroksila manja je vjerojatnost da će doći do hidrolize esterskih grupa [18].



Slika 11. Strukturna formula 1,2,3,4-butantetrakarboksilne kiseline (BTCA)[17]

Broj kovalentnih veza koje se mogu uspostaviti s celulozom je manji za jedan od broja karboksilnih grupa PCA. Nakon stvaranja prvog anhidrida i njegovog povezivanja kovalentnim vezama s celulozom nastaje drugi anhidrid koji reagira sa sljedećom -OH grupu celuloze za završetak umrežavanja. Teoretski je treće povezivanje također moguće i to s različitih strana. Ispitivanja su pokazala čvršće i kraće umrežavanje daje bolje rezultate [18].

2.4. Primjena mikrovalne i konvencionalne energije u procesima oplemenjivanja tekstilija

Mikrovalovi su skupine elektromagnetskih valova u frekvencijskom rasponu od 300 MHz - 300 GHz, a valne duljine im iznose od 1 m -1 mm.

Energija mikrovalnih fotona je vrlo niska i iznosi 0,125 kJ/mol, dok je energija tipičnih kemijskih veza 335 - 85 kJ/mol. Iz tog razloga mikrovalovi su neionizirajući i ne mogu direktno djelovati na molekularnu strukturu (unutarnje i vanjske elektrone u atomima i veznim elektronima).

Mikrovalno zračenje pogađa isključivo polarne molekule, koje na frekvenciji 2,45 GHz osciliraju do 5 milijardi puta u sekundi.

U procesima oplemenjivanja tekstila prve ideje o primjeni mikrovalne energije pojavile su se 70-tih godina u svrhu kondenzacije reaktivnih spojeva na konfekcioniranim odjevnim predmetima. Do njihove šire primjene u industrijskim postupcima oplemenjivanja zasada nije došlo zbog tehničkih problema pri razvoju mikrovalnih uređaja. Mnogi znanstvenici izučavaju mogućnost primjene mikrovalova s ciljem skraćivanja vremena obrade i utroška energije. U dosadašnjim radovima ispitala se mogućnost primjene mikrovalova u procesima predobrade, iskuhavanju i bijeljenju, bojadisanju, procesima sušenja, te za uništavanja moljaca u vunanim materijalima. Jedan od primjera je i primjena kod kontinuiranog mjerenja niskih sadržaja vlage. Međutim, u svim slučajevima primijenjen je kao reakcijski prostor rezonantna kutija. Za razliku od tog sustava američka tvrtka Industrial Microwave System (IMS) konstruirala je mikrovalni uređaj za kontinuirano sušenje debljih tekstilnih materijala prolazom kroz valovode u obliku pramena [19].

Mikrovalna se sinteza zasniva na apsorpciji elektromagnetske energije na supstrat prilikom čega se supstrat zagrijava. Uzorak direktno apsorbira mikrovalnu energiju te

se u kratkom vremenskom razdoblju za razliku od konvencionalnog načina zagrijavanja izjednači temperatura u svakom djeliću uzorka što predstavlja značajnu uštedu energije i vremena.^{91,92,93} Jedini uvjet kod mikrovalne sinteze je da barem jedan od reaktanata bude dobar adsorber mikrovalova, odnosno da molekule imaju dipolni karakter.

Ustanovili su da postupak mikrovalne sinteze omogućuje bolju kontrolu i raspodjelu veličine nastalih kristala, bolju selektivnost pojedinih faza kristalizacije te je vrijeme nastajanja kristala znatno kraće u odnosu na konvekcijski način zagrijavanja [20].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak rada

Prvotno je provedeno mehaničko suho kompleksiranje β -ciklodekstrina s eteričnim uljem čajevca primjenom mlina i postupcima odležavanja tako pripremljene smjese u hladnjaku i sušioniku. Kao glavni cilj rada bio je ispitati utjecaj vezivanja inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrin-eterično ulje posredstvom 1,2,3,4-butantetrakarboksilne kiseline na pamučnu i pamuk poliestersku standardnu tkaninu koristeći konvencionalni i mikrovalni način zagrijavanja te potom ispitati uspješnost i postojanost vezivanja nakon provedenog ciklusa održavanja.

Promjene svojstava modificiranih tekstilija praćene su pomoću sljedećih metoda karakterizacije:

1. spektroskopske metode - optička spektroskopija (FTIR – ATR),
2. mikroskopske metode: SEM (skenirajući elektronski mikroskop),
3. termogravimetrijska analiza: TGA

3.2. Materijali i postupci oplemenjivanja

3.2.1. Materijali

Korištene su standardne tkanine slijedećeg sirovinskog sastava:

- 100% pamučna tkanina
- mješavina poliestar/pamuk, u postotnom omjeru 65/35



Slika 12. Pamučna tkanina (lijevo) i pamuk/PES tkanina (desno)

3.2.2. Priprema otopine β -ciklodekstrina i eteričnog ulja

U radu je korišten β -ciklodekstrin tvrtke CycloLab R&D Ltd.

Za kompleksiranje je korišteno eterično ulje čajevca (kemotip: terpineol 1,4, γ – terpinen) proizvođača Pranarom International.

Inkluzijsko kompleksiranje β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca provedeno je po sljedećem postupku:

- odvagana je količina od 25% β -ciklodekstina s obzirom na masu obrađivanog materijala
- 25 % eteričnog ulja čajevca s obzirom na masu β -ciklodekstina

Reakcija kompleksiranja β -ciklodekstina i eterično ulje čajevca u navedenim količinama provedena je u mlinu RETSCH®-MM 400, pri frekvenciji od 25,0 Hz u trajanju od 10 min.

- Dio tako priređenog kompleksa stavljen je u sušionik na 60°C u vremenu od 24h, a drugi dio smjese u hladnjak na temperaturu od 7°C na 24h.

3.2.3. Priprema kupelji za vezivanje β -ciklodekstrina na materijal

Pripremljena je kupelj u omjeru 1:10 s obzirom na masu materijala sljedećeg sastava:

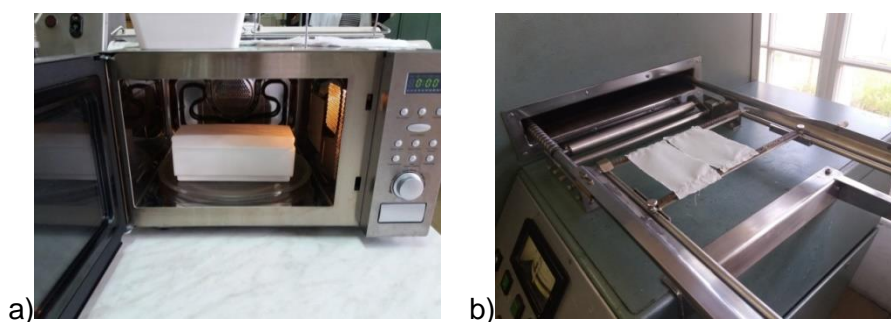
- 1) 1,2,3,4 – BTCA, Sigma Aldrich → 70 g/l
 - 2) natrijevog hipofosfit hidrata(SHP), Sigma Aldrich , → 65 g/l
 - 3) β -ciklodekstrin, CycloLab R&D Ltd – 25% na masu materijala
 - 4) eterično ulje čajevca, Pranarom International - 25 % na masu β -ciklodekstrin
 - 5) sredstvo za kvašenje - neionski tenzid- 1g/l
- deionizirana voda

U svaku kupelj stavili smo po 5 uzoraka, zatim impregnirali uzorak kroz fular uz efekt cijedenja 100% pri- brzini prolaza: 1m/min. Nakon toga uzorke smo vratili u kadu s

kupelji te ostavili na odležavanje 45 h. Dio uzoraka stavljen je na odležavanje u hladnjak , a dio je ostavljen na sobnoj temperaturi također u vremenu od 45 h.

Po završetku odležavanja dio uzoraka je podvrgnut obradi u mikrovalnoj u trajanju od 8 min pri snazi od 50% u teflonskoj kadi. Nakon obrade u mikrovalnoj pećnici uzorci su ocijeđeni na fularu pri brzini od 1 m/min i opterećenju od 15 kg/cm, Slijedi osušene na rasteznom sušioniku (*Benz*) u trajanju od 2 min na 80°C, te termokondenzirali 1 min na 170°C.

Drugi dio uzoraka je nakon odležavanja ocijeđen na fularu pri istim uvjetima prethodno navedenim te je provedeno sušenje i termokondenzacija pod istim uvjetima kao i nakon mikrovalne obrade.



Slika 13. Obrada pojedinih uzoraka a) mikrovalovima b) termokondenziranje

3.2.4. Pranje

Nakon obrada, polovica uzoraka je oprana s ciljem ispitivanja postojanosti obrada.

Postupak pranja je proveden uz omjer kupelji je 1:20 u uvjetima koji su propisani standardom EN ISO 6330:2012

Postupak pranja proveden je u uređaju tvrtke Mathis uz dodatak 2,5 g/l standardnog deterdženta (ECE-2, COLOR DETERGENT, ORDER CODE: 88031) bez optičkih bijelila, uz primjenu programa washtest uslijed kojeg dolazi do laganog zagrijavanja do 40°C, zagrijava se 4°C/min dok ne dosegne temperaturu od 40°C te na toj temperaturi pere 30 min. Nakon toga uzorci su ispirani, te sušeni u rasteznom sušionku tvrtke Benz na 80°C u trajanju od 2,5 min.

Sve uzorke nakon pranja, ispiranja i sušenja smo izvagali.

3.2.5. Pregled uzoraka i obrada

Tablica 3. *Legenda oznake uzoraka*

Uzorak	Objašnjenje
P_B_CD_H_RS	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline
P_B_CD_H_RS_opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline, proveden jedan ciklus pranja
P_B_CD_H_MW	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
P_B_CD_H_MW_opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja
P_B_CD_S_RS	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline
P_B_CD_S_RS_opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline, proveden jedan ciklus pranja
P_B_CD_S_MW	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
P_B_CD_S_MW_opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_B_CD_H_RS	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline

PES/P_ B_CD_H_RS_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_ B_CD_H_MW	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
PES/P_ B_CD_H_MW_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_ B_CD_S_RS	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline
PES/P_ B_CD_S_RS_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_ B_CD_S_MW	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
PES/P_ B_CD_S_MW_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu BTCA kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja

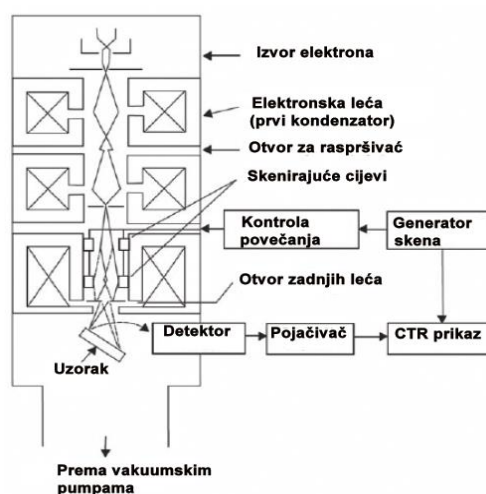
3.3. Metode analize

3.3.1. Visokorezolucijski elektronski mikroskop

Visokorezolucijski skenirajući elektronski mikroskopi (FE-SEM) počeli su se pojavljivati u komercijalnoj upotrebi sredinom 60-ih godina XX. stoljeća. Zbog svojih prednosti ispred ostalih mikroskopa, vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških operacija. Iako su proizvođači SEM-a nastavili poboljšavati tehnologiju i napravili značajne pomake u rezultatima i korištenju, u osnovi SEM je ostao nepromijenjen gotovo 20 godina.

Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbijaju) elektrone u sastavu atoma uzorka. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka.

SEM ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka.



Slika 14. Shematski prikaz nastajanja slike uzorka na visokorezolucijskom skenirajućem elektronskom mikroskopu (FE-SEM) [21]

Skenirajući elektronski mikroskop je idealan uređaj za snimanje prijelomnih površina svih vrsta materijala (metali, tekstil, prirodni materijali itd.). Njegovom primjenom uspješno ulazimo u svijet bio-, nano- i mikrotehnologije. Kod SEM-a je moguća i analiza kemijskog sastava prijelomne površine registriranjem rendgenskog zračenja prijelomne površine [22]. Uzorci su prije snimanja napařivani kromom 4 min u napařivaču Quorum-Q150T ES.

3.3.2. Fourierova infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) vrlo je raširena analitička tehnika kemijske karakterizacije, koja ima važne primjene u području kulturne baštine.

Spektroskopija ima i druge prednosti osim široke primjene, a to su prvenstveno preciznost, dobra senzibilnost, brzina i jednostavnost provođenja analize te relativno niski troškovi instrumenata, potrošnog materijala i održavanja [23].

U ovoj metodi se koriste infracrvene zrake koje ili uzorak apsorbira ili prolaze kroz uzorak. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka. Kao i otisak prsta ne postoje dvije molekularne strukture koje proizvode isti infracrveni spektar, što čini infracrvenu spektroskopiju korisnu za nekoliko vrsta analiza.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom može:

- identificirati nepoznate materijale
- odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka
- odrediti količinu komponenata u mješavini [24]

Kod spektroskopije s Furierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) sve frekvencije koje dolaze iz infracrvenog izvora padaju istovremeno na detektor i tijekom mjerenja cijelo spektralno područje pridonosi signalu. Ova tehnika ima izuzetnu točnost valnih brojeva od $0,01\text{ cm}^{-1}$, što ima za posljedicu utvrđivanje niskih koncentracija pojedinih skupina spojeva.

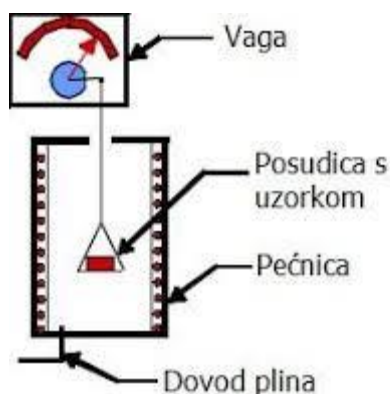
Radi preciznijeg detektiranja veza odgovornih za umrežavanje β -ciklodekstrina primjenom Fourierove transformirajuće inracrvne spektrofotometrije u ATR tehnici,

uzorci su prije skeniranja podvrgnuti postupku obrade u 0,1 mol/L NaOH u trajanju od 4 minute te nakon toga su osušeni u sušioniku na 90 °C.

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je metoda termalne analize koja se temelji na mjerenju promjene mase uzorka kao funkcije temperature ili kao funkcije vremena (pri konstantnoj temperaturi). TGA je široko primjenjivana metoda koja se koristi za: karakterizaciju i identifikaciju materijala, sastav uzorka, određivanje udjela organskog otapala u uzorku, određivanje anorganskog udjela u uzorku (pepeo), udio aditiva kao i mehanizam i kinetiku razgradnje.

Uređaj za termogravimetrijsku analizu u osnovi se sastoji od precizne vage povezane s posudicom za uzorak koja se nalazi unutar pećnice koja omogućuje precizno zagrijavanje uzorka.



Slika 15. Jednostavni shematski prikaz TGA uređaja [25]

TGA instrument može zagrijati uzorak do temperature od 2000°C (ovisno o vrsti peći koju koristi) i može se kombinirati zajedno s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili masenom spektrometrijom. Rezultati mjerenja prikazuju se grafom ovisnosti mase o temperaturi u slučaju da se tijekom mjerenja mijenja temperatura ili ovisnost mase o vremenu ukoliko je temperatura prilikom mjerenja konstantna. Za točno određivanje temperature određene promjene može se koristiti i prva derivacija dobivene krivulje.

Čimbenici koji utječu na TG analizu s obzirom na prirodu uzorka su:

- Gustoća i granulacija uzorka
- Kemijski sastav
- Toplinska provodnost

- Masa
- Entalpija reakcije
- Razgradljivost plinovitih produkata nastalih tijekom TG analize

Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda se sve više koristi u kombinaciji s DSC ili DTA metodama [24].

TG analiza neobrađenih i obrađenih uzoraka provedena je u atmosferi s protokom sintetičkog zraka (30% kisika; brzina protoka 60 ml/min) pomoću analizatora PerkinElmer kojim je upravljao PC sustav.

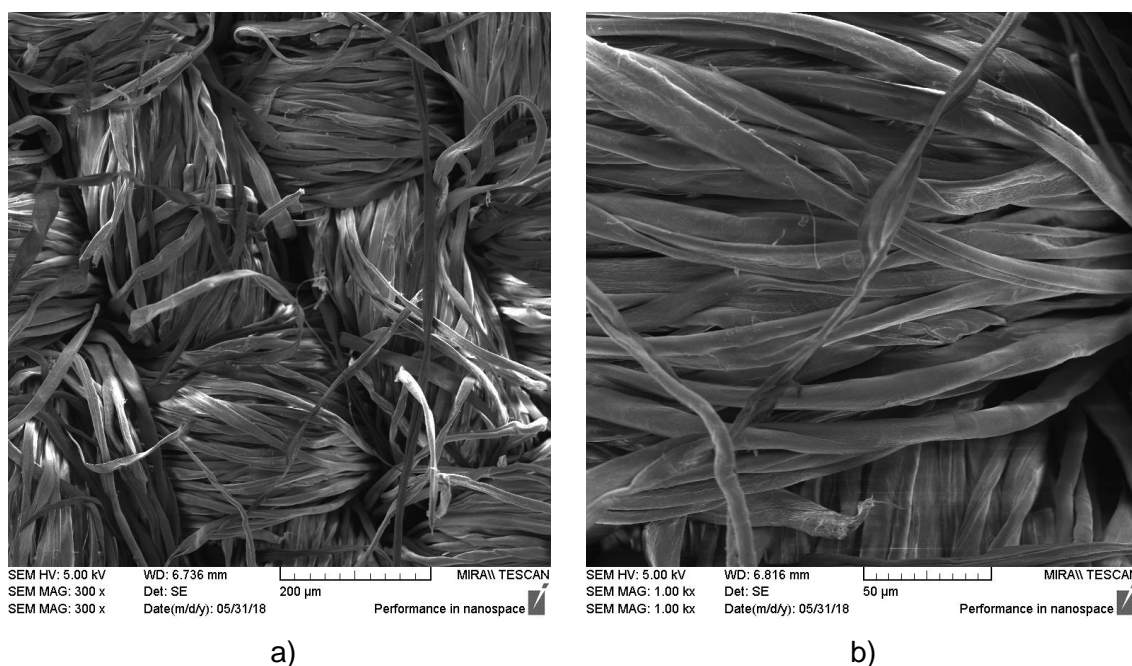
TG (termgravimetri) uzoraka dobiveni su pri temperaturi između 50 i 850 °C pri brzini grijanja od 30 °C/min. Uzorci su izrezani na komadiće prosječne težine otprilike 1 mg zbog što boljeg postizanja kontakta uzorka s dnom posudice, ukupna masa uzorka u analizi kreće se od 5 - 10 mg.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U poglavlju rezultati i rasprava prikazani su kroz slike i grafove dobiveni rezultati prilikom karakterizacije dobivenih višefunkcionalnih uzoraka pamučnih i poliestar/pamućnih tkanina.

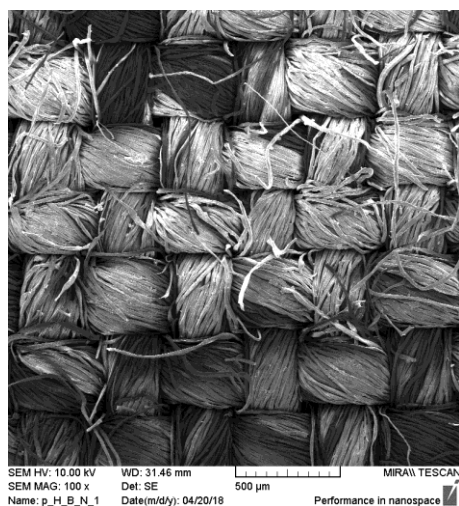
4.1. Morfološka karakterizacija površine skenirajućim elektronskim mikroskopom

SEM snimke neobrađene standardne tkanine prikazane su na slici 16.

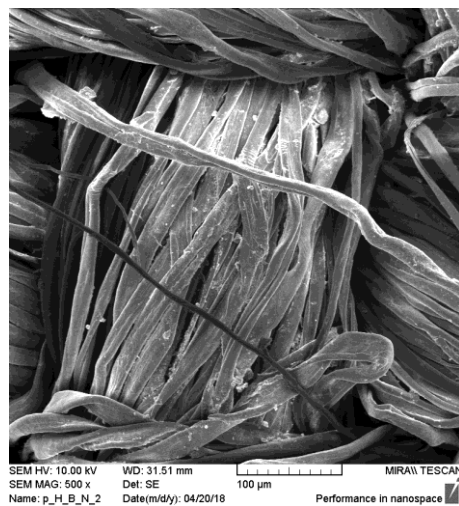


Slika 16. *Uzorak neobrađene standardne pamučne tkanine primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 300 x, b) 1000 x*

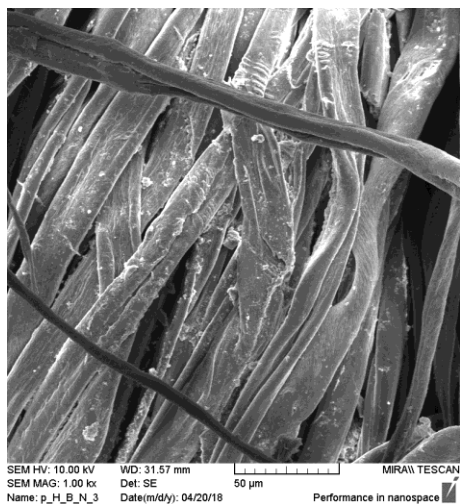
Slika 16 prikazuje uzorak neobrađene standardne pamučne tkanine pri različitim povećanjima primjenom FE-SEM mikroskopije.



a)



b)



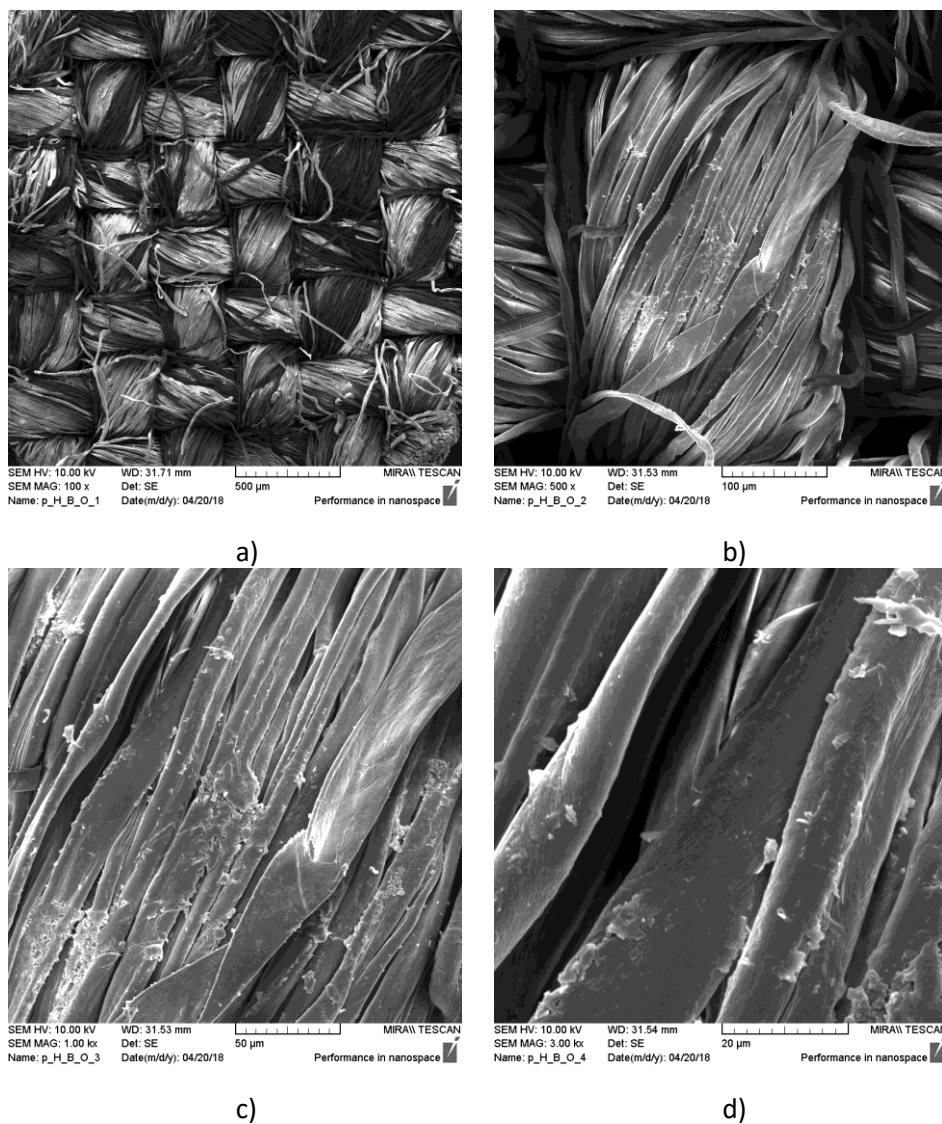
c)



d)

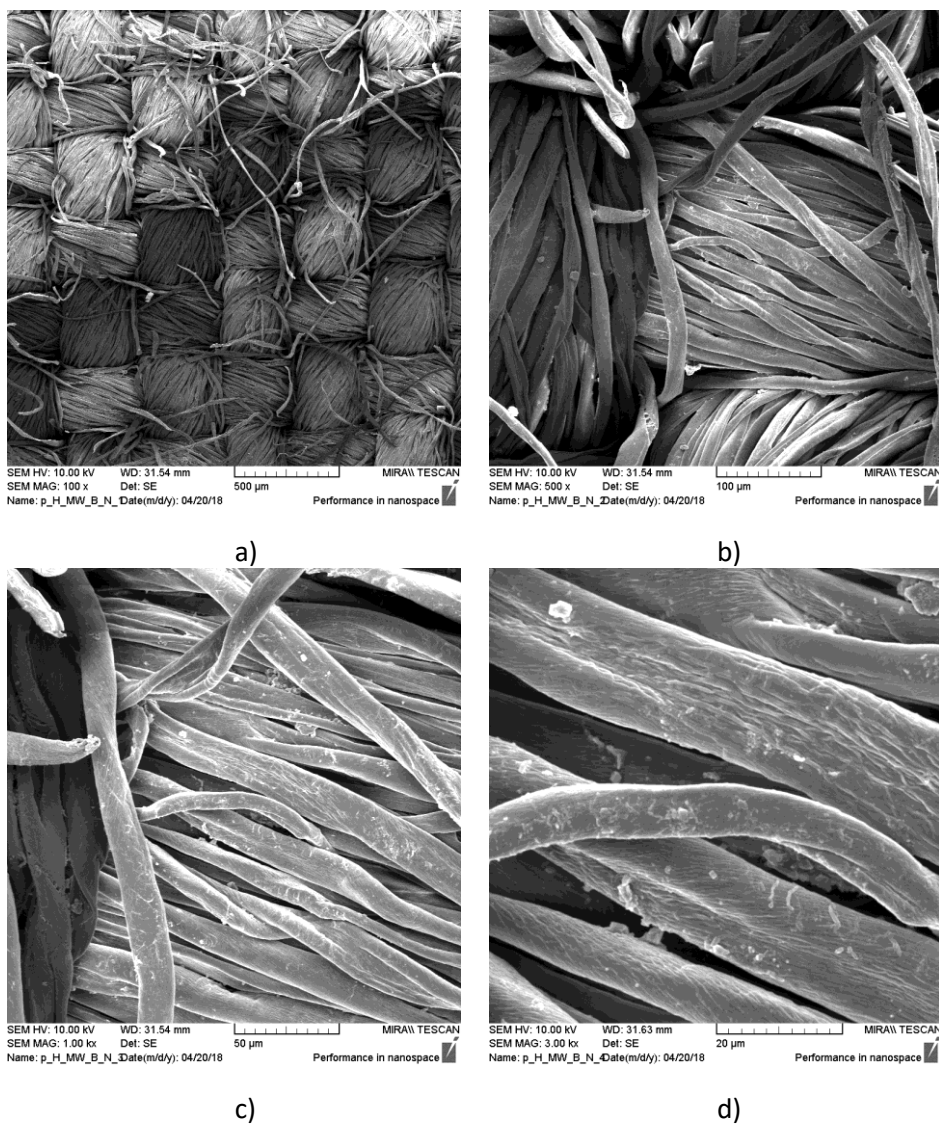
Slika 17. Uzorak *P_B_CD_H_RS* primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Na SEM slikama uzorka *P_B_CD_H_RS*, prikazanim na slici 17, jasno je vidljivo da je došlo do prekrivanja površine celuloznog materijala česticama i aglomeratima inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrina – eteričnog ulja čajevca.



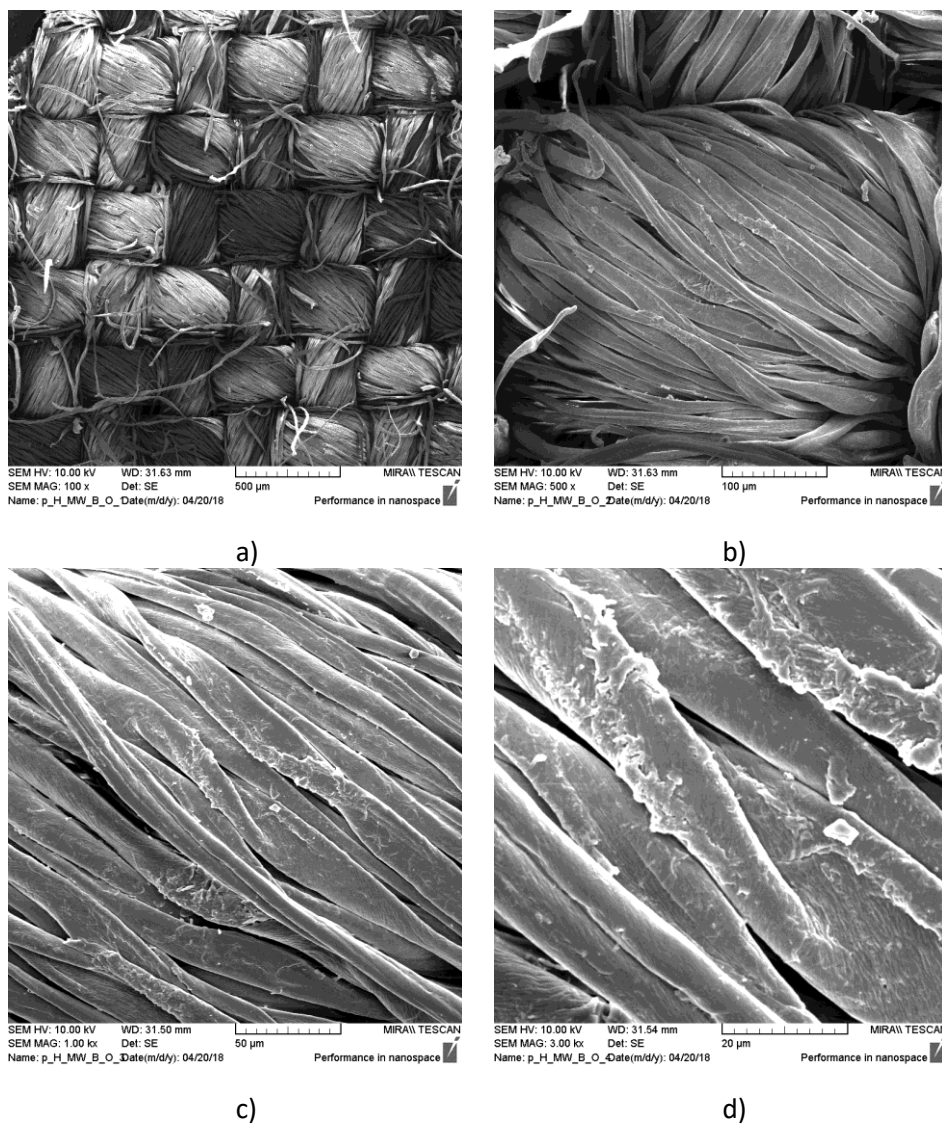
Slika 18. Uzorak *P_B_CD_H_RS_opr.* primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja:
a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Uzorak *P_B_CD_H_RS_opr.* prikazan na slici 18, pri različitim povećanjima, jasno ukazuje na prisutnost sitnih čestica i anglomerata po površini celuloznog materijala. Možemo zaključiti da je primjenom umreživača 1,2,3,4 - BTCA kiseline došlo do vezivanja inkluzivnog kompleksa β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca na površinu celuloznog materijala.



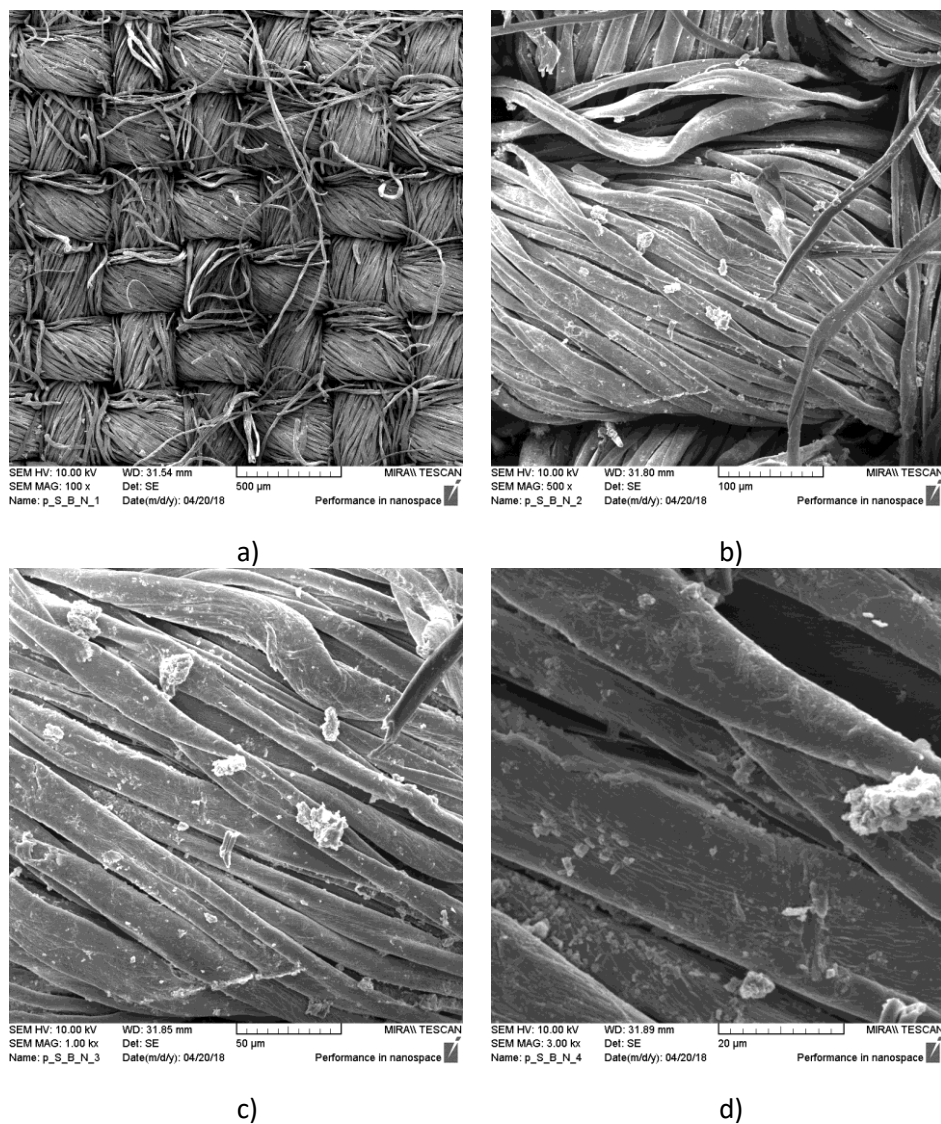
Slika 19. Uzorak P_B_CD_H_MW primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Slika 19 prikazuje morfološku površinu uzorka P_B_CD_H_MW pri različitim povećanjima. Slika jasno ukazuje na prisutnost sitnih čestica β -ciklodektrina i eteričnog ulja čajevca koje su ravnomjerno distribuirale u površinu celuloznog materijala uz prisutnost sitnih anglomerata.



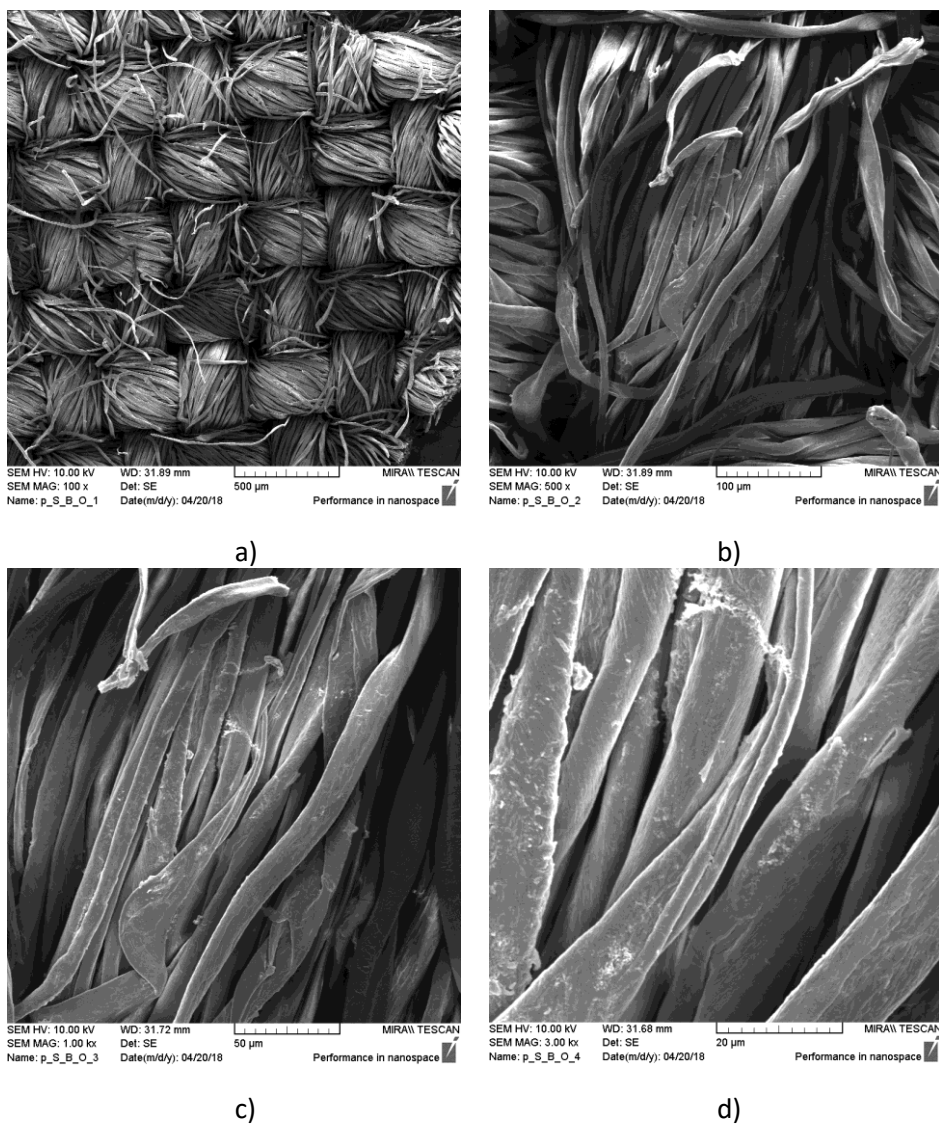
Slika 20. Uzorak *P_B_CD_H_MW_opr.* primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

SEM slike istog uzorka nakon provedenoga ciklusa održavanja (*P_B_CD_H_MW_opr.*) jasno ukazuju na prisutnost čestica β -ciklodekstrina i aglomerata na površini vlakana. Iz navedenog možemo zaključiti da je došlo do vezivanja čestica s celuloznim materijalom.



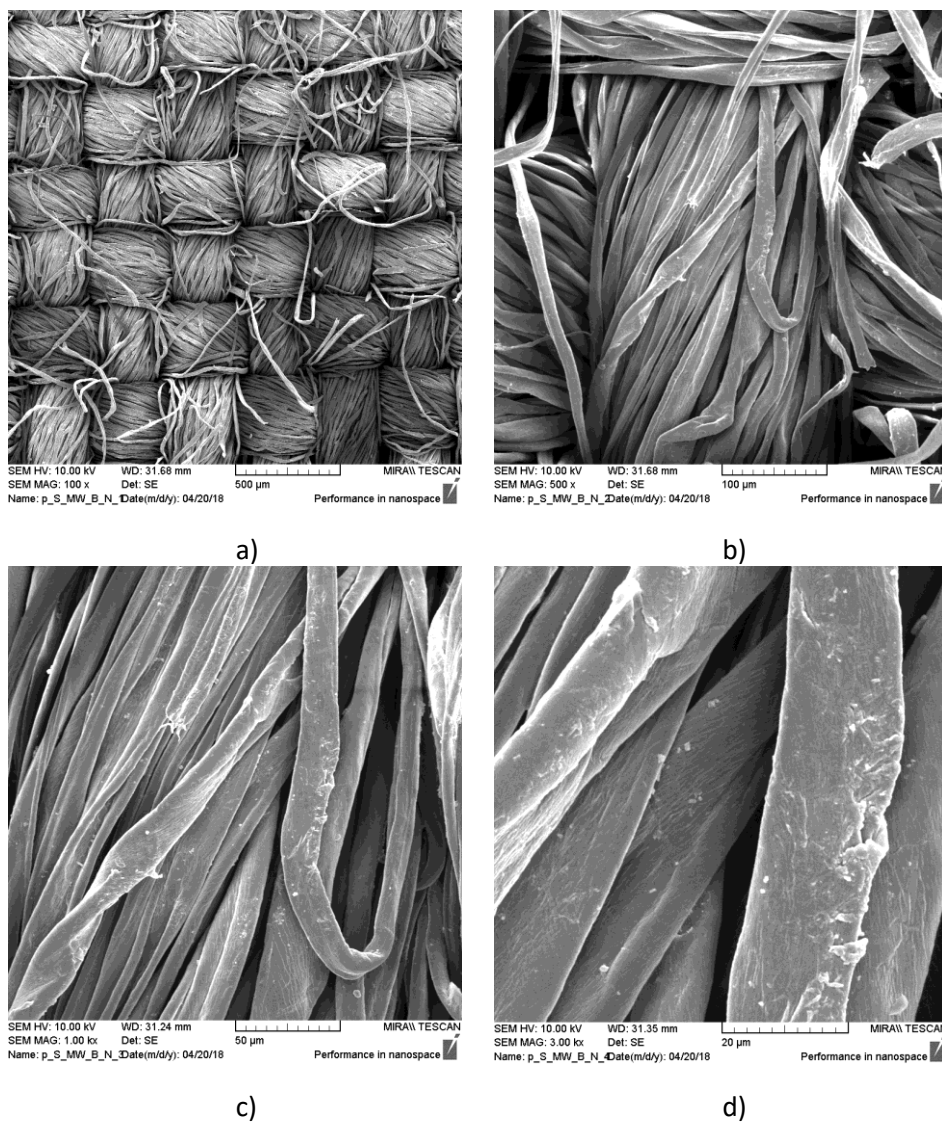
Slika 21. Uzorak *P_B_CD_S_RS* primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Uzorak *P_B_CD_S_RS* prikazan na slici 21, pri različitim povećanjima, jasno ukazuje da je površina uzorka prekrivena česticama β -ciklodekstrina i anglomerata većih i manjih dimenzija.



Slika 22. *Uzorak P_B_CD_S_RS_opr. primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja:
a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x*

Na SEM slikama uzorka P_B_CD_S_RS_opr, prikazanim na slici 22, na površini vlakana slabije je vidljiva prisutnost čestica β -ciklodekstrina i aglomerata nakon pranja što ukazuje na njihovo vezivanje, no njihova je prisutnost smanjena u odnosu na neoprani uzorak.

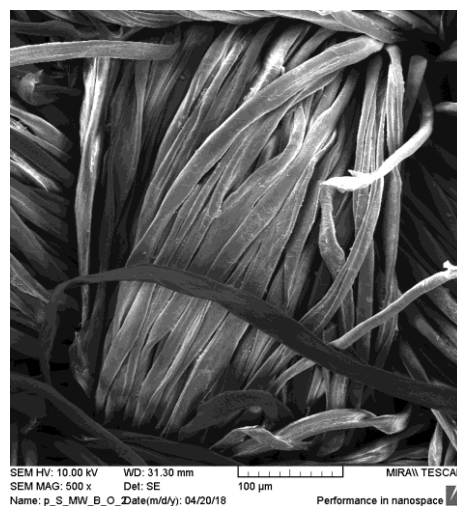


Slika 23. Uzorak P_B_CD_S_MW primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

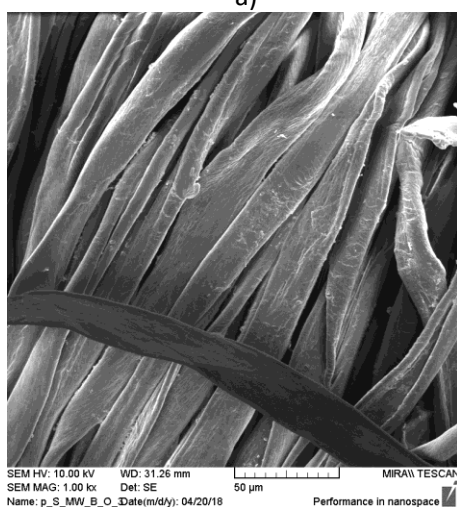
Slika 23 prikazuje morfološku površinu uzorka P_B_CD_S_MW pri različitim povećanjima. Na slici se vidi lagana pokrivenost celuloznog materijala česticama β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca.



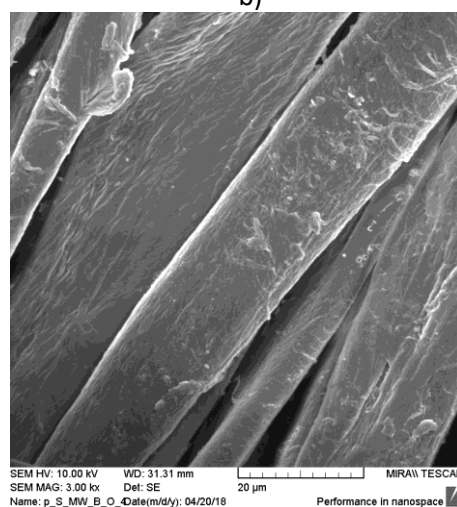
a)



b)



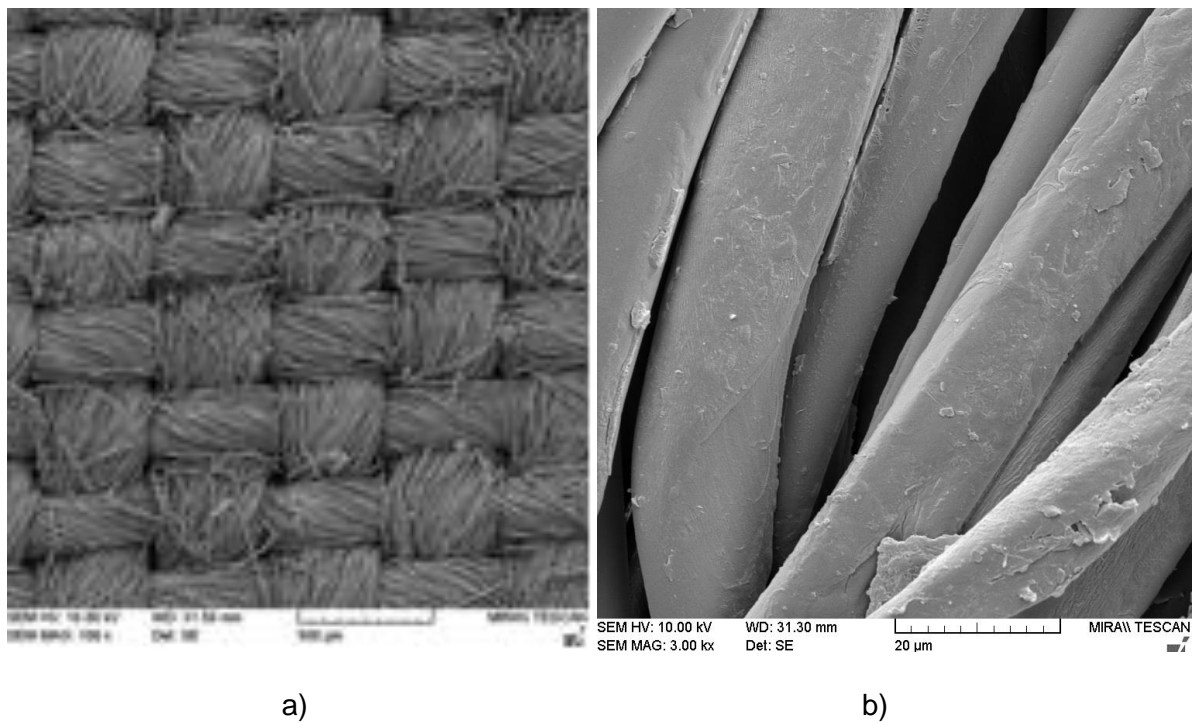
c)



d)

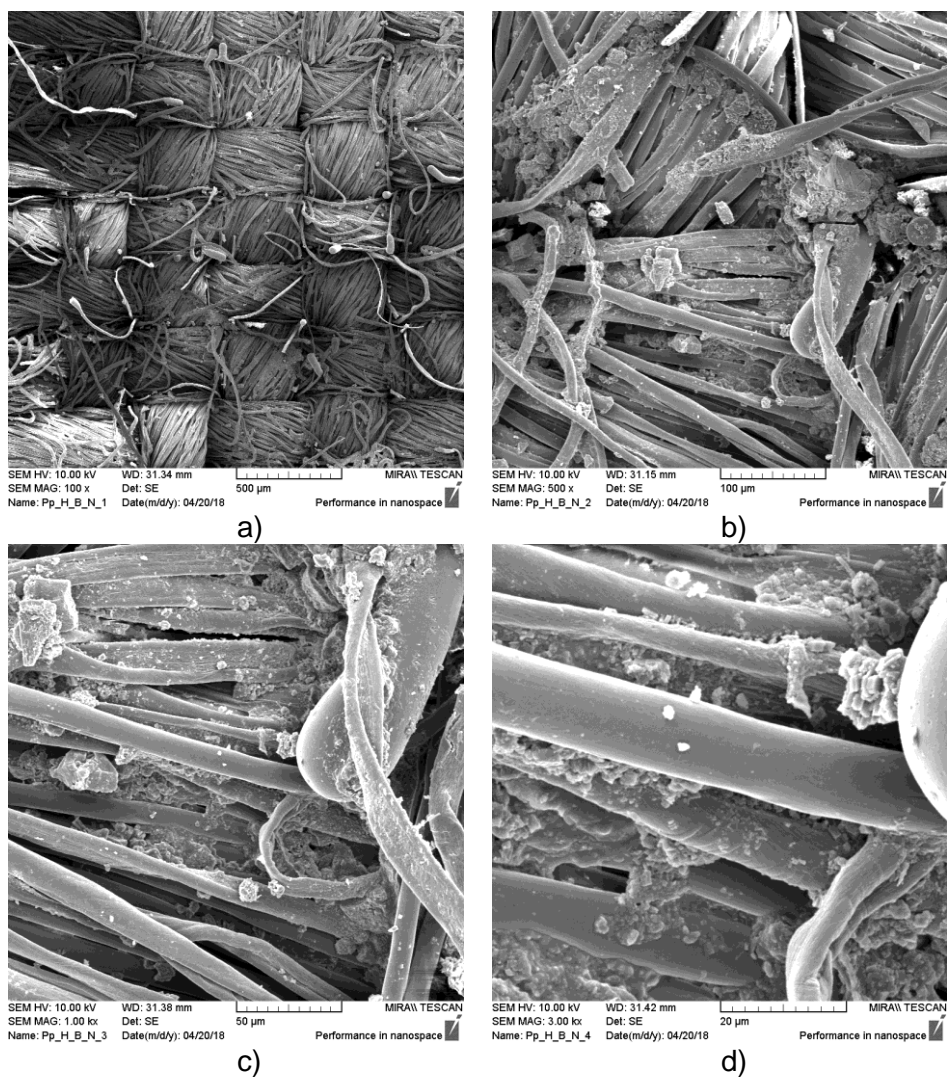
Slika 24. Uzorak P_B_CD_S_MW_opr. primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja:
a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

SEM slike istog uzorka nakon provedenoga procesa pranja (P_B_CD_S_MW_opr.) također ukazuju na laganu prekrivenost površine inkluzijskim kompleksom, ali u malo manjoj količini u odnosu na neoprani uzorak.



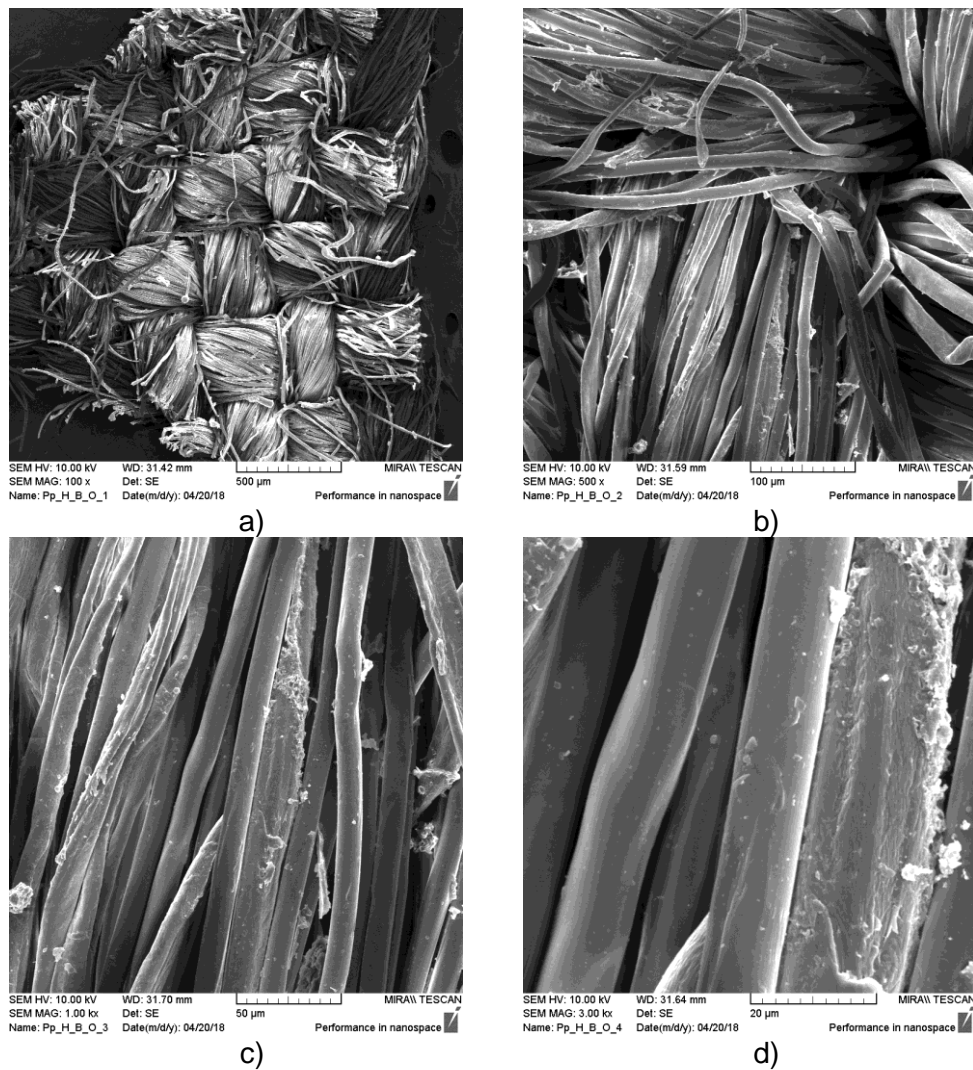
Slika 25. *Uzorak neobrađene PES/pamučne tkanine primjenom FE-SEM mikroskopije*

Slika 25 prikazuje uzorak neobrađenog PES/pamučnog materijala pri različitim povećanjima primjenom FE-SEM mikroskopije.



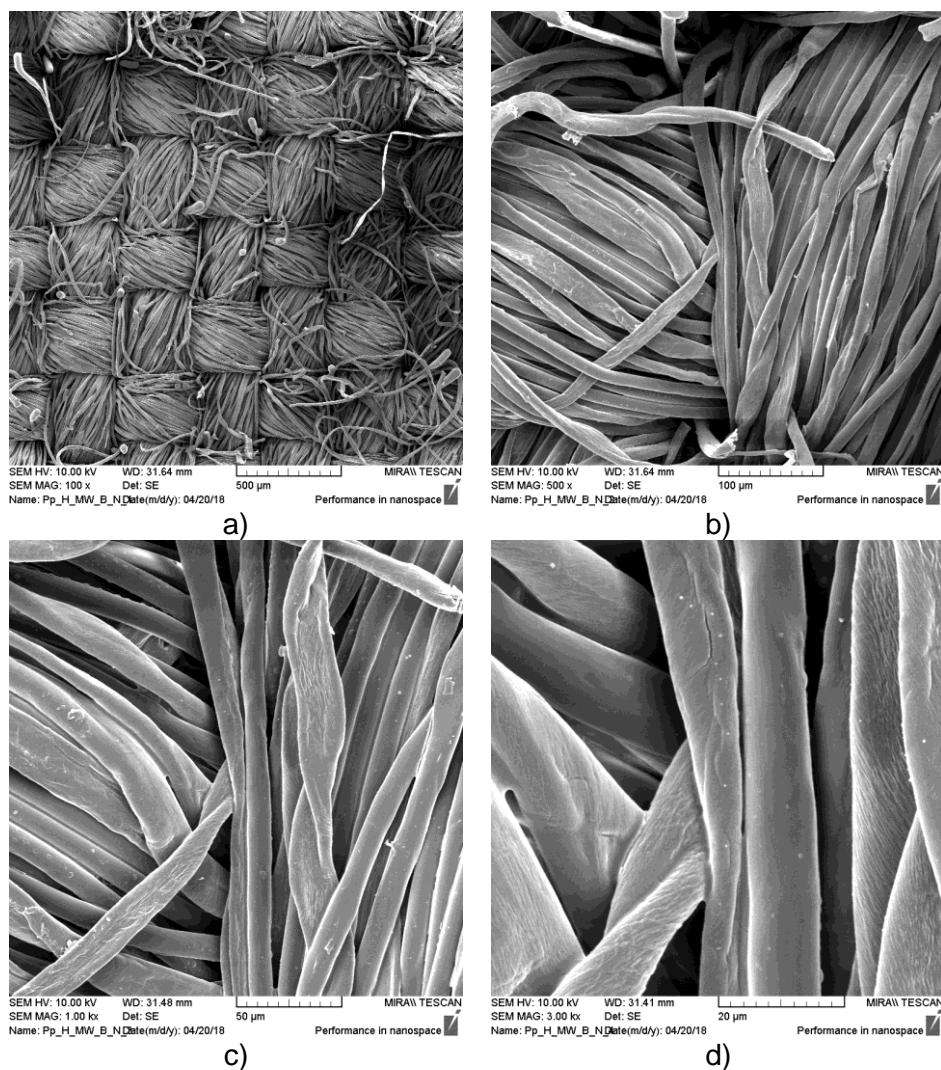
Slika 26. Uzorak PES/P_B_CD_H_RS primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja:
a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Slika 26 prikazuje morfološku površinu uzorka PES/P_B_CD_H_RS. Slika jasno ukazuje na prisutnost sitnih čestica β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca koje su ne ravnomjerno distribuirale u površinu PES/pamučnog materijala uz prisutnost anglomerata.



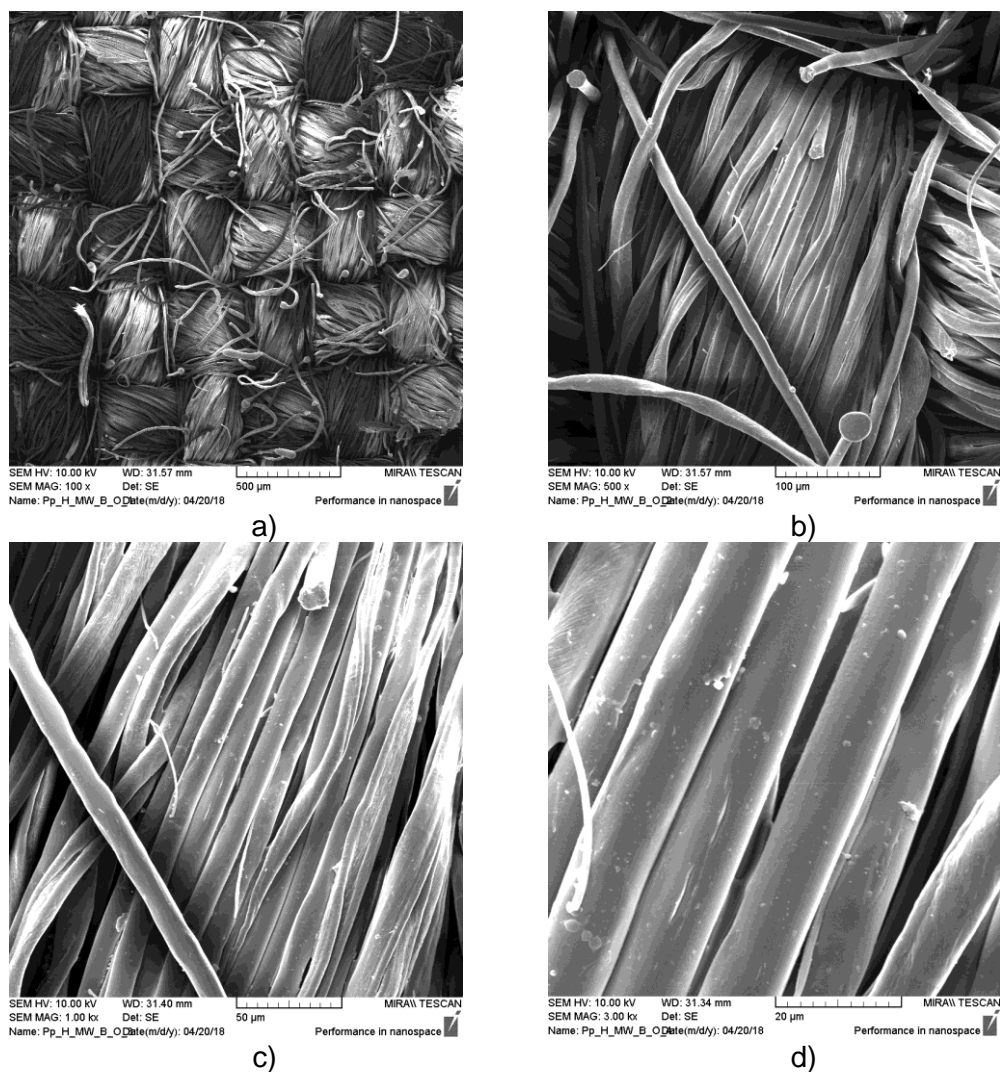
Slika 27. Uzorak PES/P_B_CD_H_RS_opr. primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Na slici 27 vidimo morfološku površinu uzorka PES/P_B_CD_H_RS_opr. U odnosu na neoprani uzorak, vidljiva je smanjena prisutnost čestica β -ciklodekstrina i aglomerata na površini vlakana.



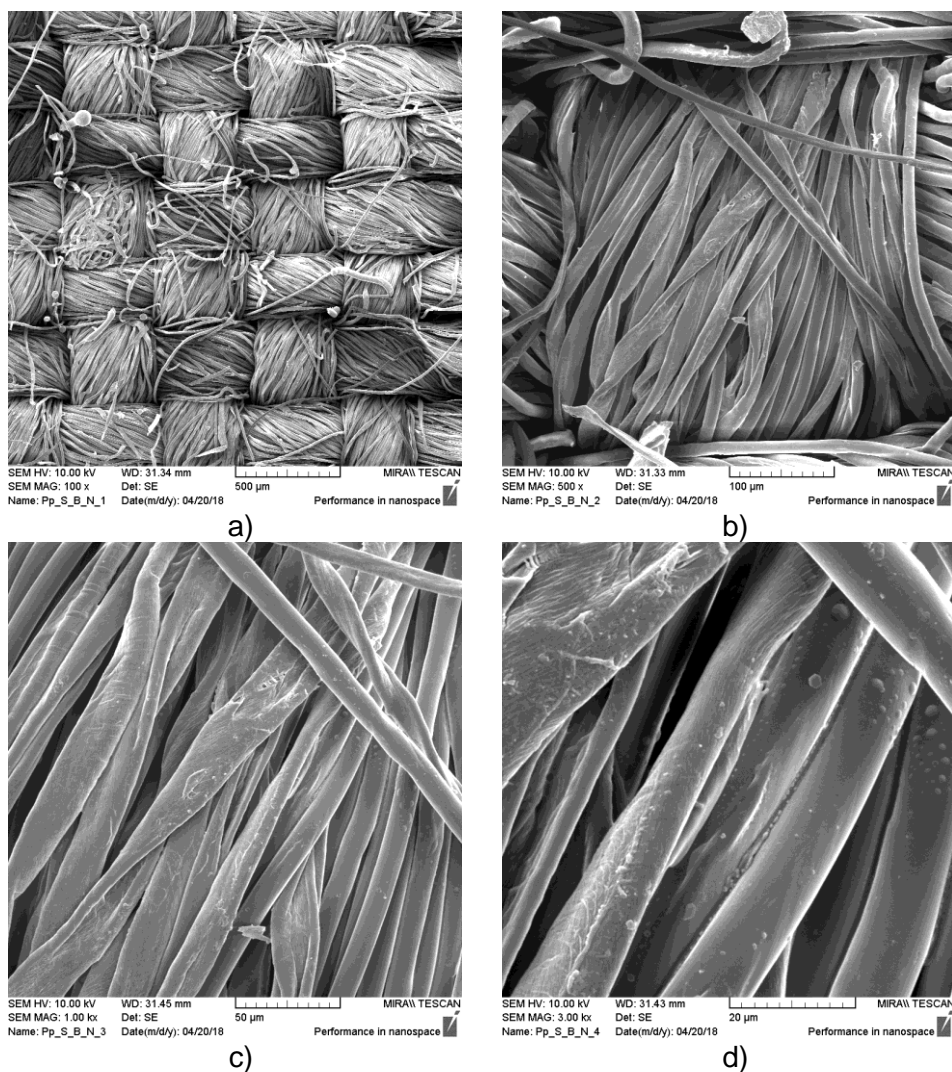
Slika 28. Uzorak PES/P_B_CD_H_MW primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Uzorak PES/P_B_CD_H_MW prikazan na slici 28 pri različitim povećanjima jasno ukazuje na lagano prekrivanje površine inkluzijskim kompleksom β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca.



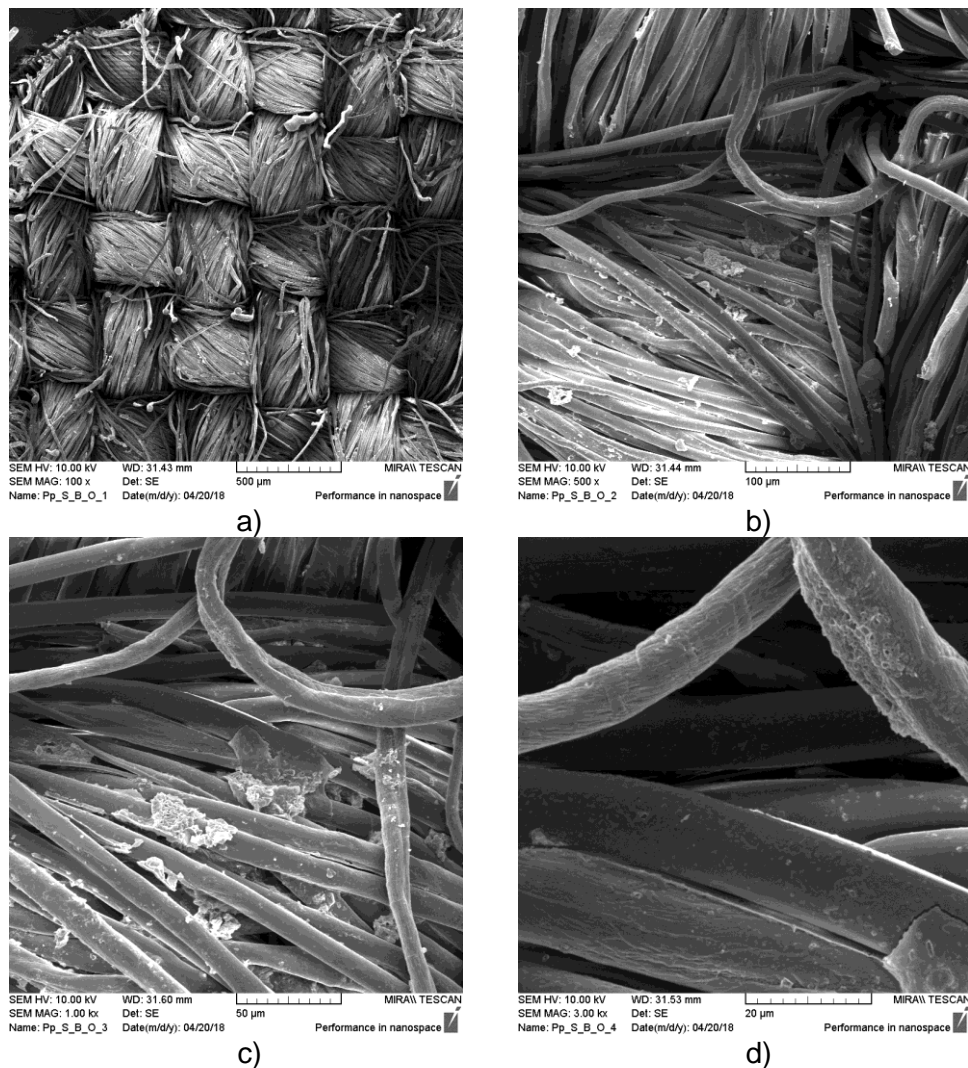
Slika 29. Uzorak PES/P_B_CD_H_MW_opr. primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

SEM slike istog uzorka nakon provedenog ciklusa održavanja (PES/P_B_CD_H_MW_opr.) također ukazuju na laganu prekrivenost površine inkluzijskim kompleksom. Na slici se jasno vidi da su čestice distribuirale u površinu materijala.



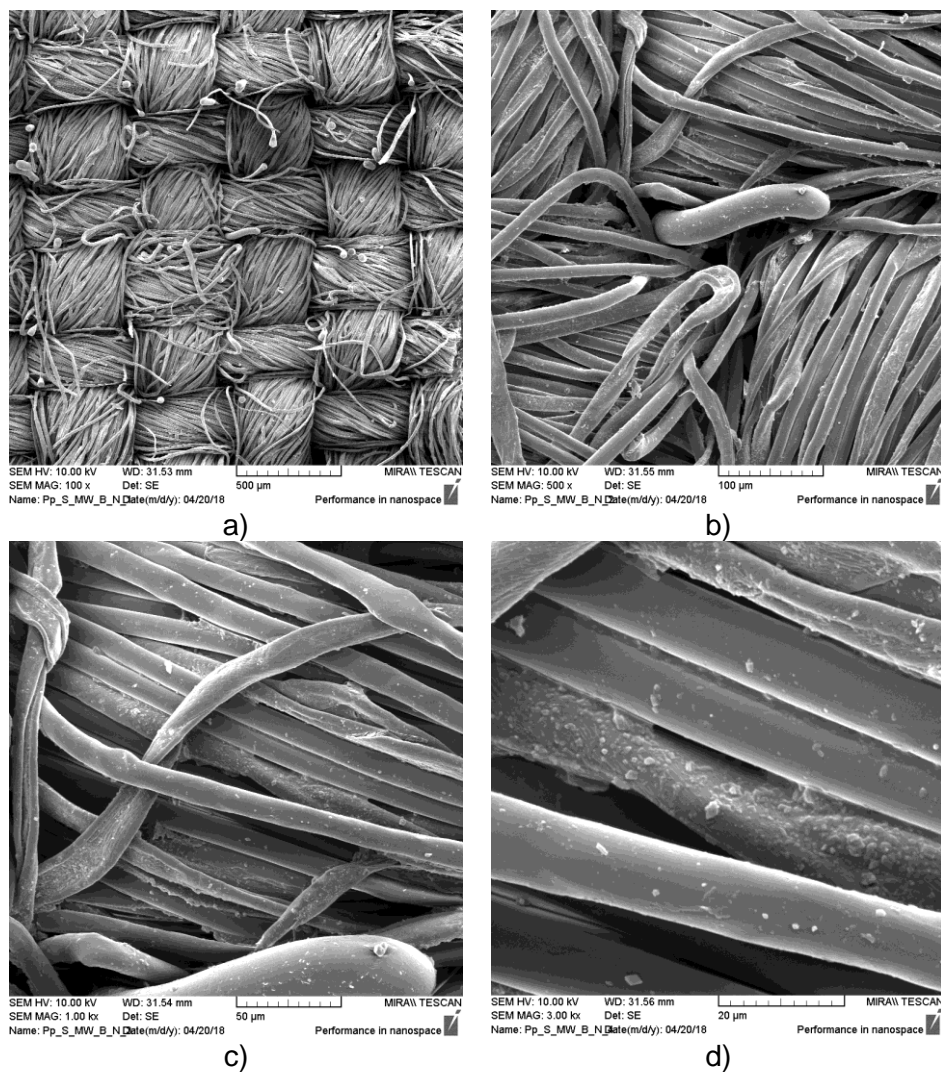
Slika 30. Uzorak PES/P_B_CD_S_RS primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja:
a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Uzorak PES/P_B_CD_S_RS prikazan na slici 30 pri različitim povećanjima jasno ukazuje da je došlo do ravnomjerne distribucije u površinu inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrina - eteričnog ulja čajevca.



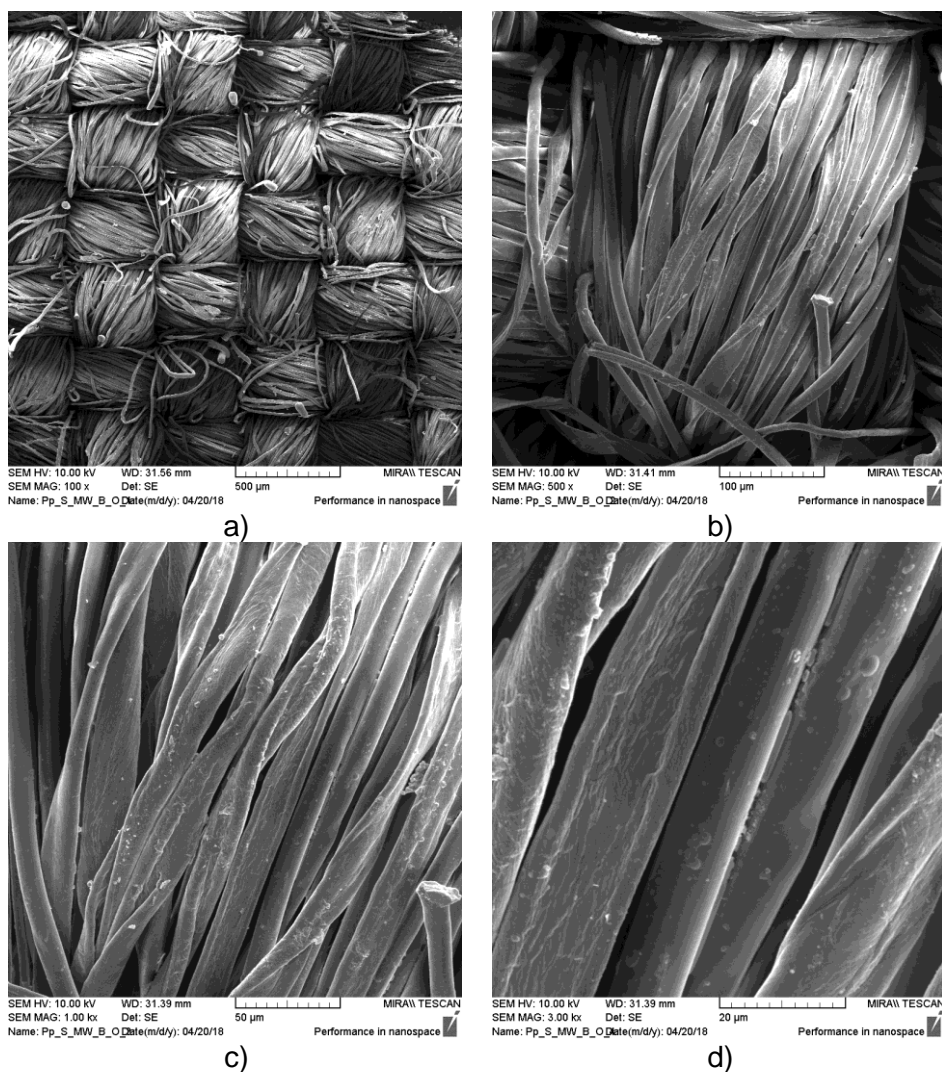
Slika 31. *Uzorak PES/P_B_CD_S_RS_opr. primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x*

Na slici 31 prikazana je morfološka površina uzorka PES/P_B_CD_S_RS_opr. pri različitim povećanjima. Na slikama je vidljivo da su čestice inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrina - eteričnog ulja čajevca i nakon provedenoga ciklusa pranja distribuirane u površini PES/pamučnog materijala.



Slika 32. Uzorak PES/P_B_CD_S_MW primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Uzorak PES/P_B_CD_S_MW prikazan na slici 32 pri različitim povećanjima jasno ukazuje na prisutnost čestica i aglomerata na površini PES/pamučnog materijala. Možemo zaključiti da je došlo do vezivanja inkluzivnog kompleksa β -ciklodekstrina - eteričnog ulja čajevca.

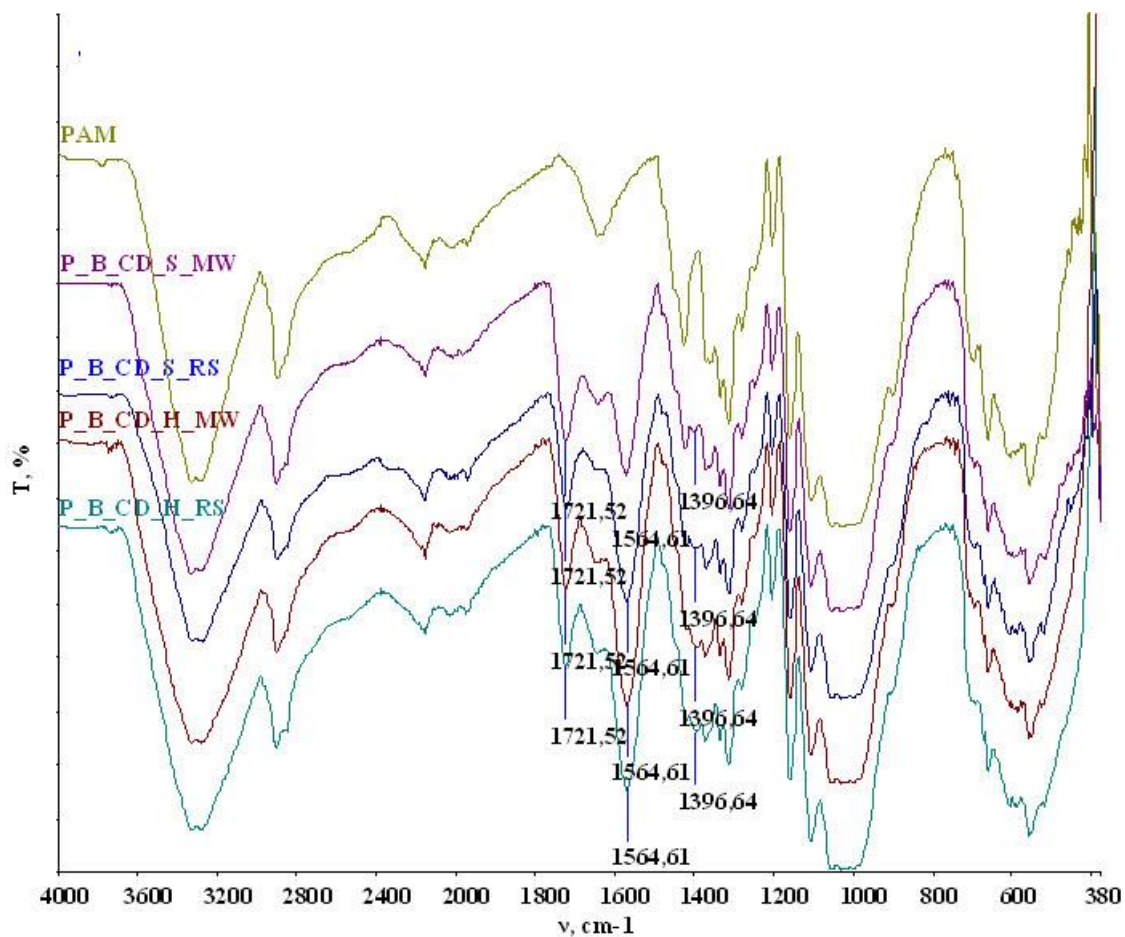


Slika 33. Uzorak PES/P_B_CD_S_MW_opr. primjenom FE-SEM mikroskopije uz različita povećanja: a) 100 x, b) 500 x, c) 1000 x, d) 3000 x

Slika 33 prikazuje morfološku površinu uzorka PES/P_B_CD_S_MW_opr. pri različitim povećanjima. Jasno se vidi da je nakon procesa pranja površina PES/pamučnog materijala ostala prekrivena inkluzijskim kompleksom.

4.2. FTIR spektri

Na slikama od 34 do 37 prikazani su FTIR spektri uzoraka.

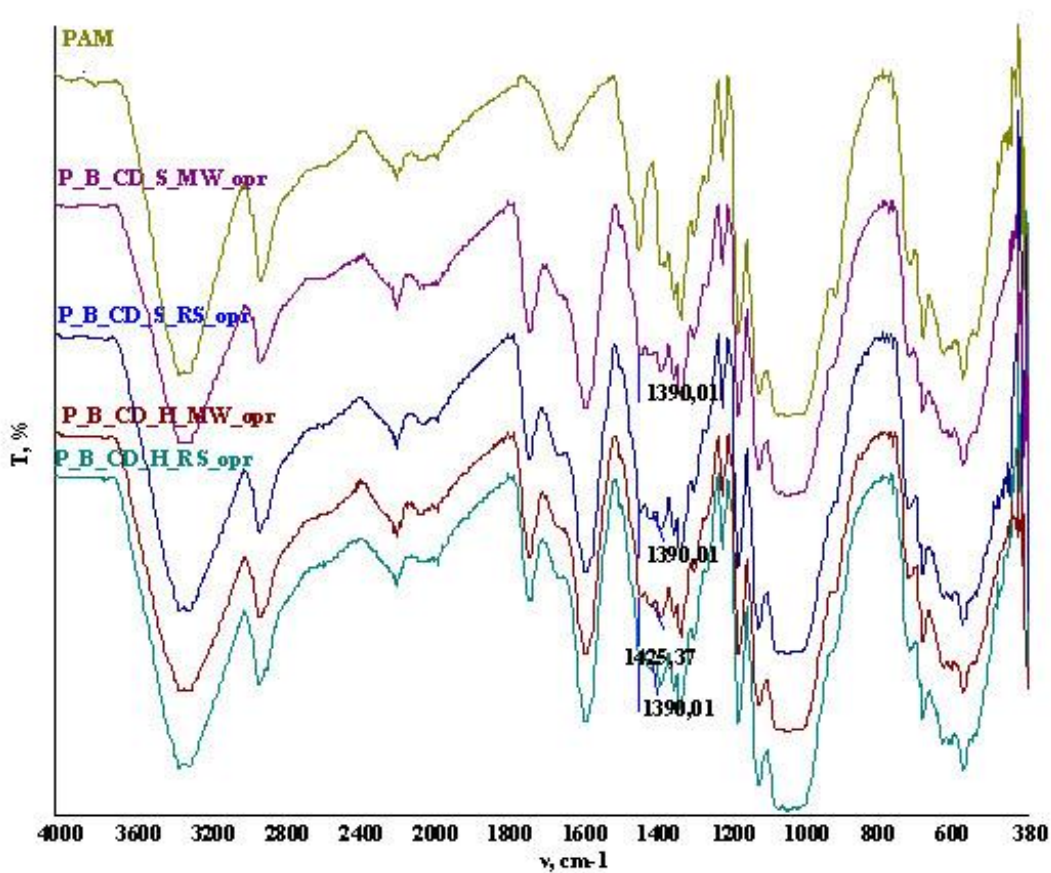


Slika 34. Spektri uzoraka pamuka, P_B_CD_S_MW, P_B_CD_S_RS, P_B_CD_H_MW, P_B_CD_H_RS snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

Tablica. 4. Stupanj esterifikacije uzoraka P_B_CD_S_MW, P_B_CD_S_RS, P_B_CD_H_MW i P_B_CD_H_RS

UZORAK	D.E., %
P_B_CD_S_MW	50.33
P_B_CD_S_RS	50.74
P_B_CD_H_MW	51.10
P_B_CD_H_RS	51.30

Slika 34 prikazuje spektre neobrađenog pamučnog materijala te uzoraka obrađenih na konvencionalan način (P_B_CD_S_RS, P_B_CD_H_RS) i mikrovalovima (P_B_CD_S_MW, P_B_CD_H_MW). Iz FTIR-ATR spektralnih vrpca jasno su vidljive promjene nastale uslijed procesa vezivanja celuloze s 1,2,3,4-BTCA i ciklodekstrina. Nastajanjem izrazitih pikova u području 1721 cm^{-1} potvrđuje se prisutnost esterskih veza. Izračunom stupnja esterifikacije vidljivo je da uzorak P_B_CD_H_RS ima najviši 51.30%, potom uzorak P_B_CD_H_MW, 51.10%, P_B_CD_S_RS, 50.74% te P_B_CD_S_MW, 50.33%. S obzirom na dobivene vrijednosti možemo zaključiti da je kod uzoraka došlo do vezivanja celuloze i inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca posredstvom 1,2,3,4-BTCA.

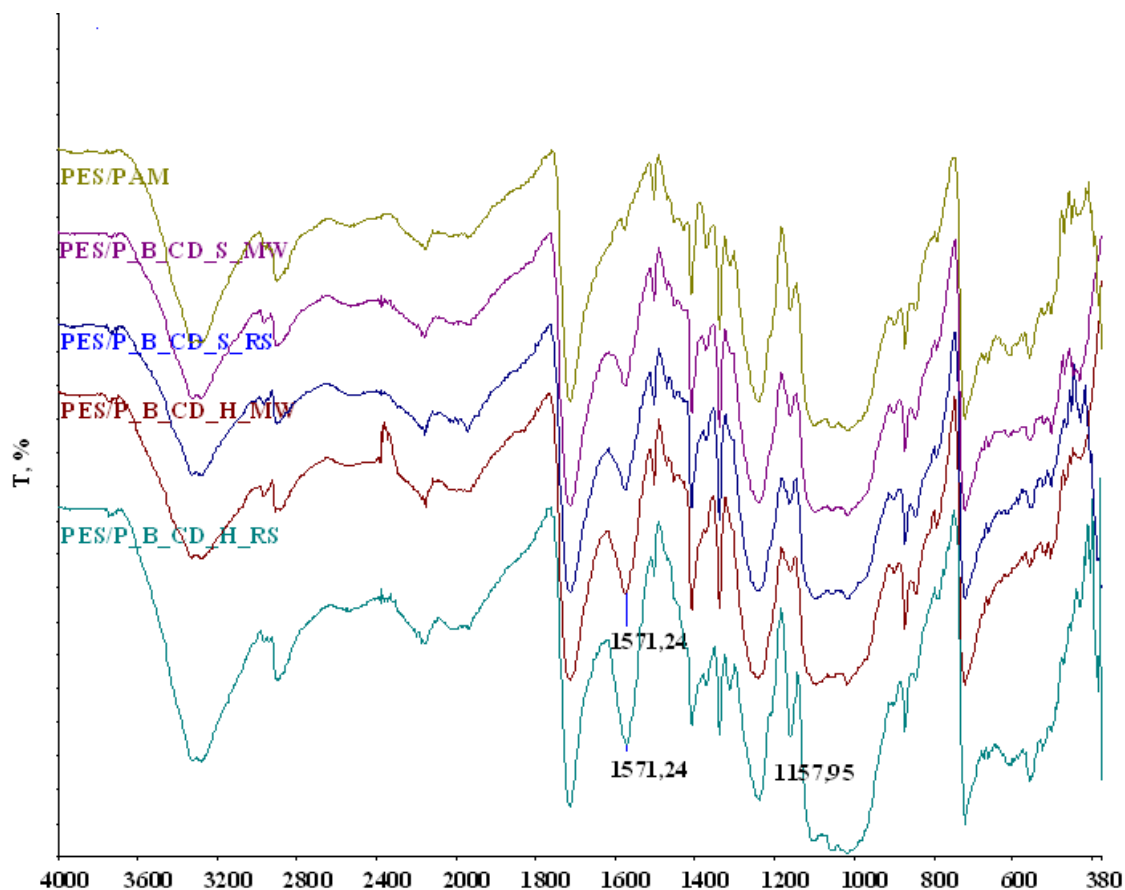


Slika 35. Spektri uzoraka pamuka, P_B_CD_S_MW_opr, P_B_CD_S_RS_opr, P_B_CD_H_MW_opr, P_B_CD_H_RS_opr snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

Tablica. 5. Stupanj esterifikacije uzoraka *P_B_CD_S_MW_opr*, *P_B_CD_S_RS_opr*, *P_B_CD_H_MW_opr* i *P_B_CD_H_RS_opr*

UZORAK	D.E., %
P_B_CD_S_MW_opr	50.60
P_B_CD_S_RS_opr	51.09
P_B_CD_H_MW_opr	50.94
P_B_CD_H_RS_opr	51.06

Na slici 35 vidimo spektre neobrađenog celuloznog materijala te uzorke obrađene na konvencionalan način (*P_B_CD_S_RS_opr*, *P_B_CD_H_RS_opr*) i mikrovalovima (*P_B_CD_S_MW_opr*, *P_B_CD_H_MW_opr*) nakon jednog ciklusa pranja. Nakon provedenog postupka pranja vidljivi su pikovi u području 1721 cm^{-1} i 1564 cm^{-1} koji potvrđuju postojanost vezanja β -ciklodekstrina – eteričnog ulja čajevca i celuloze. Navedena tvrdnja je vidljiva kroz stupanj esterifikacije koji je kod svih uzoraka neznatno smanjen.



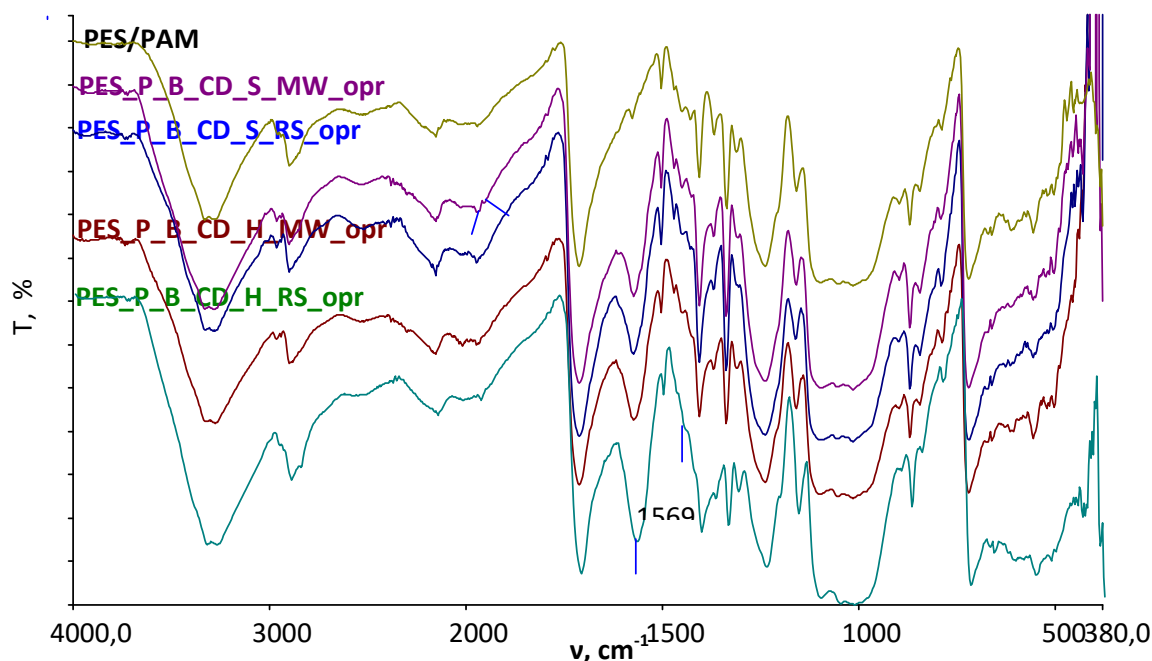
Slika 36. Spektri uzoraka PES/pamuka, PES/P_B_CD_S_MW, PES/P_B_CD_S_RS, PES/P_B_CD_H_MW, PES/P_B_CD_H_RS snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

Tablica. 6. Stupanj esterifikacije uzoraka PES/P_B_CD_S_MW, PES/P_B_CD_S_RS, PES/P_B_CD_H_MW i PES/P_B_CD_H_RS

UZORAK	D.E., %
PES/P_B_CD_S_MW	47.20
PES/P_B_CD_S_RS	47.48
PES/P_B_CD_H_MW	47.37
PES/P_B_CD_H_RS	49.33
PES/PAM	45.51

Slika 36 prikazuje spektre neobrađenog PES/pamučnog materijala te uzoraka obrađenih na konvencionalan način (PES/P_B_CD_S_RS, PES/P_B_CD_H_RS) i

mikrovalovima (PES/P_B_CD_S_MW, PES/P_B_CD_H_MW). Na spektralnim vrpčama uzoraka mješavine PES/pamuka obrađenih s β -ciklodekstrinom i eteričnim uljem čajevca uz 1,2,3,4-BTCA vidljive su promjene u području 1571 cm^{-1} gdje su prisutni karboksilat anioni dok kod neobrađenog uzorka u tom području se pojavljuje pik znatno manjeg intenziteta. S obzirom da se radi o mješavini PES/pamuka pojava pika u području 1720 cm^{-1} vidljiva je i na neobrađenom uzorku koji proizlazi od prisutnih esterskih grupa u poliesterskom dijelu uzorka. U valnom području 1157 cm^{-1} vidljivo je povećanje intenziteta što upućuje na nastale promjene uslijed istezanja unutar prisutnih C=O skupina u inkluzijskom kompleksu β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca [26].



Slika 37. Spektri uzoraka PES/pamuka, PES/P_B_CD_S_MW_opr, PES/P_B_CD_S_RS_opr, PES/P_B_CD_H_MW_opr, PES/P_B_CD_H_R_opr snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

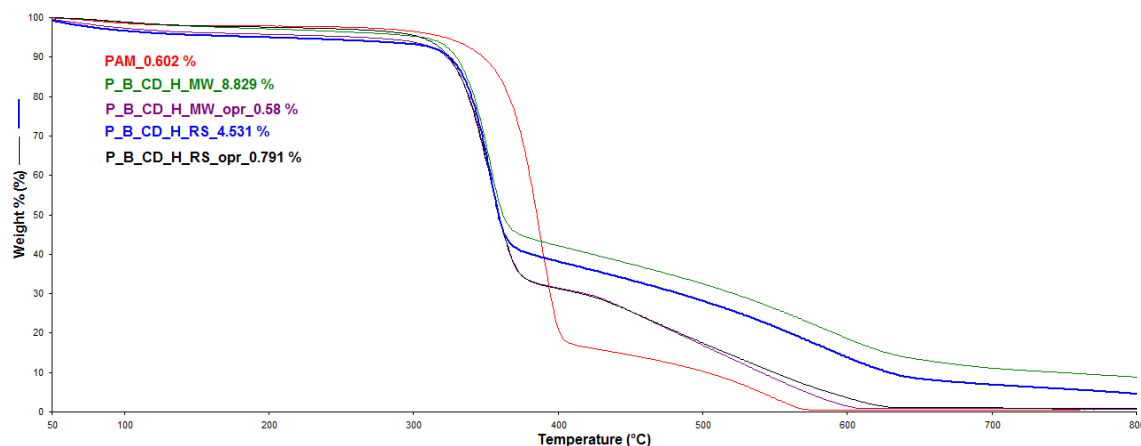
Tablica. 7. Stupanj esterifikacije uzoraka PES/P_B_CD_S_MW_opr, PES/P_B_CD_S_RS_opr, PES/P_B_CD_H_MW_opr i PES/P_B_CD_H_R_opr

UZORAK	D.E., %
PES/P_B_CD_S_MW_opr	47.58
PES/P_B_CD_S_RS_opr	47.55
PES/P_B_CD_H_MW_opr	48.37
PES/P_B_CD_H_R_opr	49.49
PES/PAM	45.51

Na slici 37 vidimo spektre neobrađenog materijala (PES/PAM) te uzorke obrađene na konvencionalan način (PES/P_B_CD_S_RS_opr, PES/P_B_CD_H_RS_opr) i mikrovalovima (PES/P_B_CD_S_MW_opr, PES/P_B_CD_H_MW_opr) nakon jednog ciklusa pranja. Iz spektralnih krljivulja prikazanih na slici 36 vidljive su promjene nastale uslijed obrade što potvrđuje njenu postojanost.

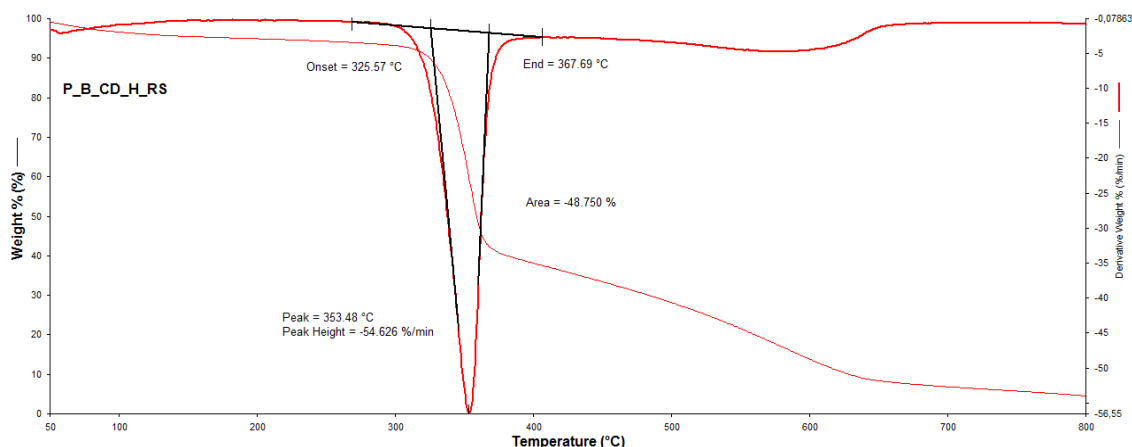
4.3. Rezultati termogravimetrijske analize

Na slikama od 38 do 49 prikazane su termogravimetrijske krivulje (TG) i njihove prve derivacije (dTG) dobivene primjenom termogravimetrijskog analizatora.



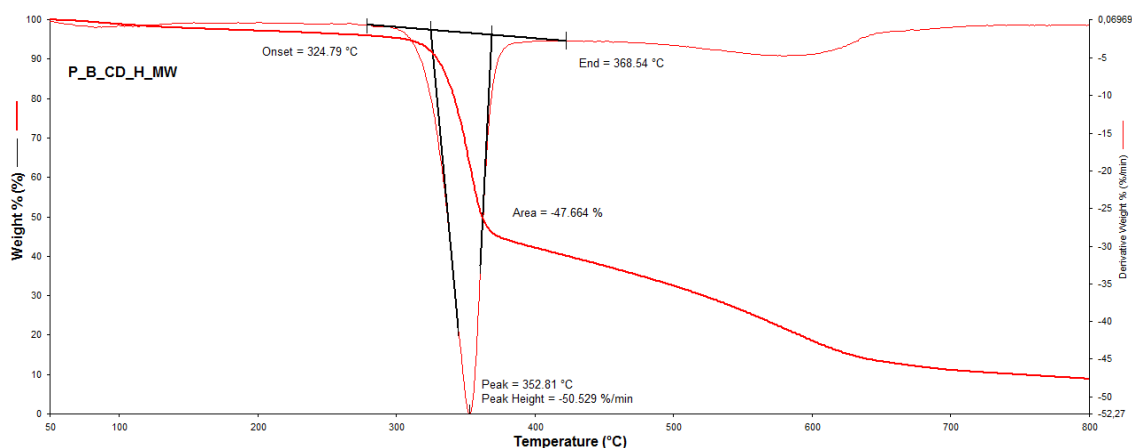
Slika 38. Prikaz TG krivulja uzoraka pamuka, P_B_CD_H_MW, P_B_CD_H_MW_opr, P_B_CD_H_RS, P_B_CD_H_RS_opr

Na slici 38 prikazane su TG krivulje neobrađenog pamučnog materijala i uzoraka obrađivanih u kupelji s kompleksom β -ciklodekstrin - eterično ulje čajevac čije je kompleksiranje pripremljeno u hladnjaku, a metode vezivanja provedene su uz 1,2,3,4-BTCA primjenom mikrovalnog i konvekcijskog načina zagrijavanja i termokondenziranja. Iz TG krivulja vidljivo je da uzorak P_B_CD_H_MW ima najveći ostatak na 800°C od 8.829%. Razlika između uzoraka sušenih i termokondenziranih primjenom rasteznog sušionika i mikrovalova je vidljiva kroz ostatak i izgled samih TG krivulja.



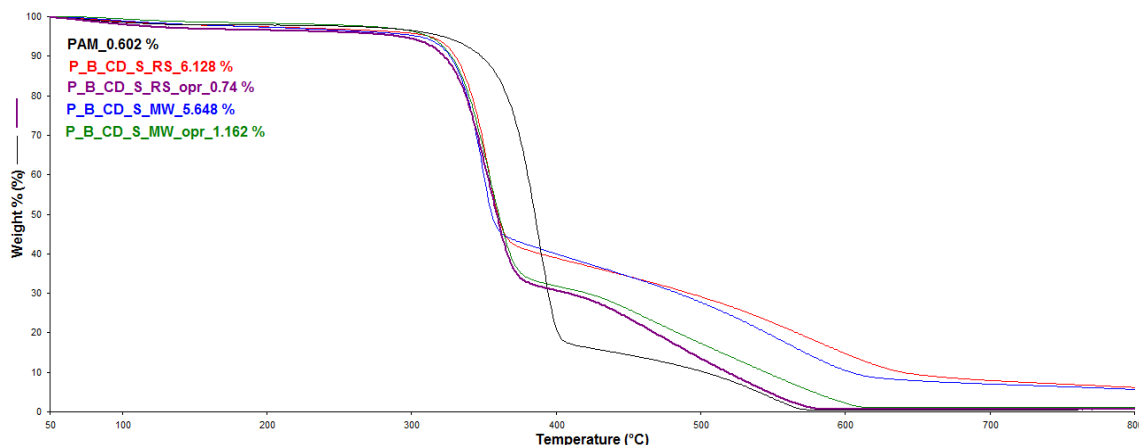
Slika 39. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_B_CD_H_RS

Na slici 39 prikazana je TG krivulja uz njenu prvu derivaciju (dTG) uzorka P_B_CD_H_RS. Iz dobivene dTG krivulje možemo zaključiti da se dekompozicija uzorka odvija u jednom razgradbenom stupnju. Najveća dinamika razgradnje zabilježena je pri 353.48°C uz gubitak mase od 54.626 %/min.



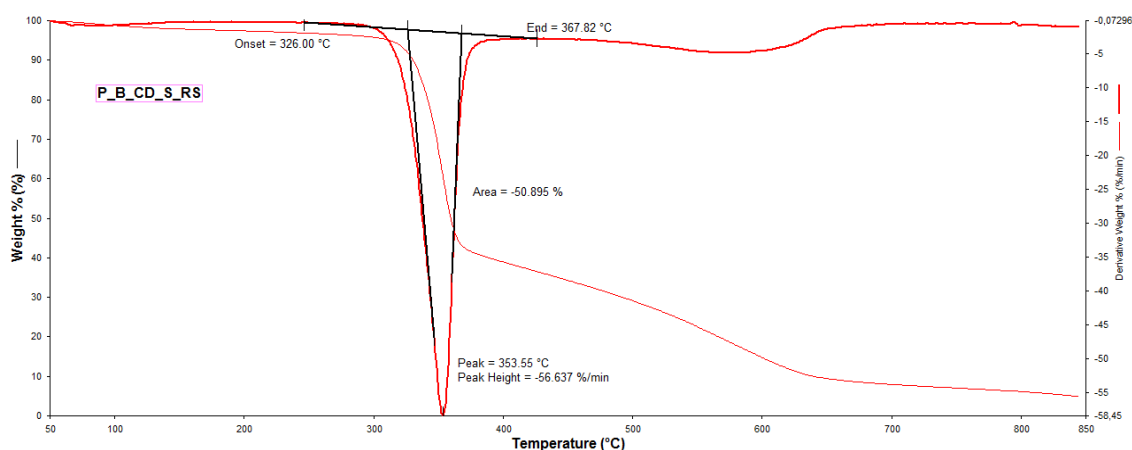
Slika 40. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_B_CD_H_MW

TG i dTG krivulje uzorka P_B_CD_H_MW prikazane su na slici 40. Iz dTG krivulje možemo zaključiti da se stupanj razgradnje odvija u jednom stupnju. Početak dinamičke razgradnje je pri 324.79°C, a najveći stupanj razgradnje zabilježen je na 352.81 °C s gubitkom mase od 50.529 %/min.



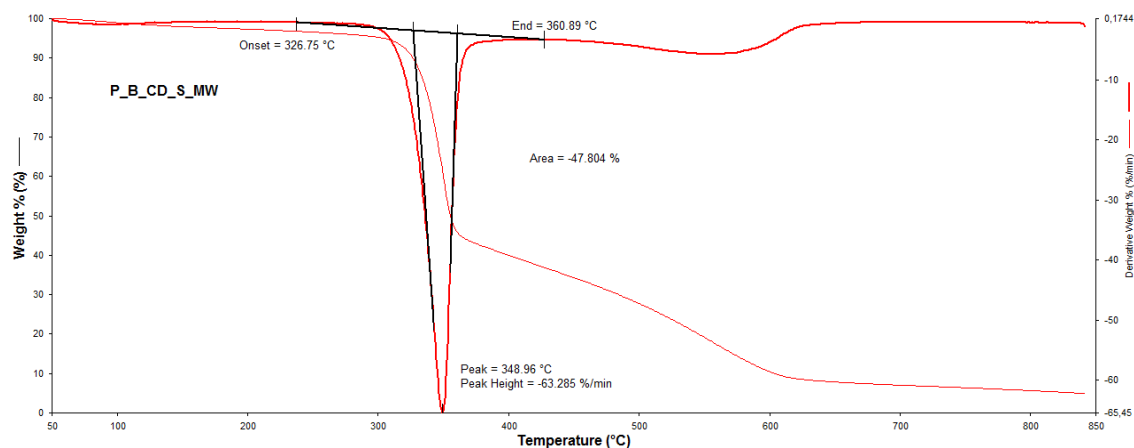
Slika 41. Prikaz TG krivulja uzoraka pamuka, P_B_CD_S_RS, P_B_CD_S_RS_opr, P_B_CD_S_MW, P_B_CD_S_MW_opr

Slika 41 prikazuje TG krivulje neobrađenog pamučnog materijala i uzoraka koji su obrađivani u kupelji s inkluzijskim kompleksom β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca čije je kompleksiranje pripremljeno u sušioniku, a vezivanje je provedeno uz 1,2,3,4-BTCA primjenom konvekcijskog i mikrovalnog način zagrijavanja i termokondenziranja. Iz TG krivulja vidljivo je da uzorak P_B_CD_S_RS ima najveći ostatak na 800°C od 6.128%, a uzorak P_B_CD_S_MW ima ostatak čak 5.648% na 800°C. Razlika između uzoraka sušenih i termokondenziranih primjenom rasteznog sušionika i mikrovalova je neznatna.



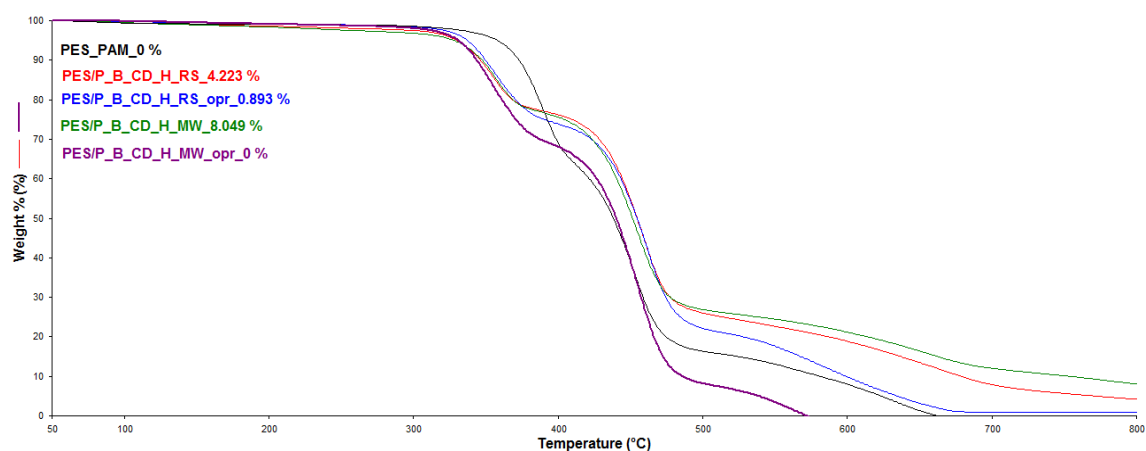
Slika 42. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_B_CD_S_RS

Slika 42 prikazuje TG krivulju i njenu prvu derivaciju (dTG) uzorka P_B_CD_S_RS. Iz dTG krivulje možemo zaključiti da se dekompozicija uzorka odvija u jednom razgradbenom stupnju. Najveća dinamika razgradnje je pri 353.55°C uz gubitak mase od 56.637 %/min.



Slika 43. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_B_CD_S_MW

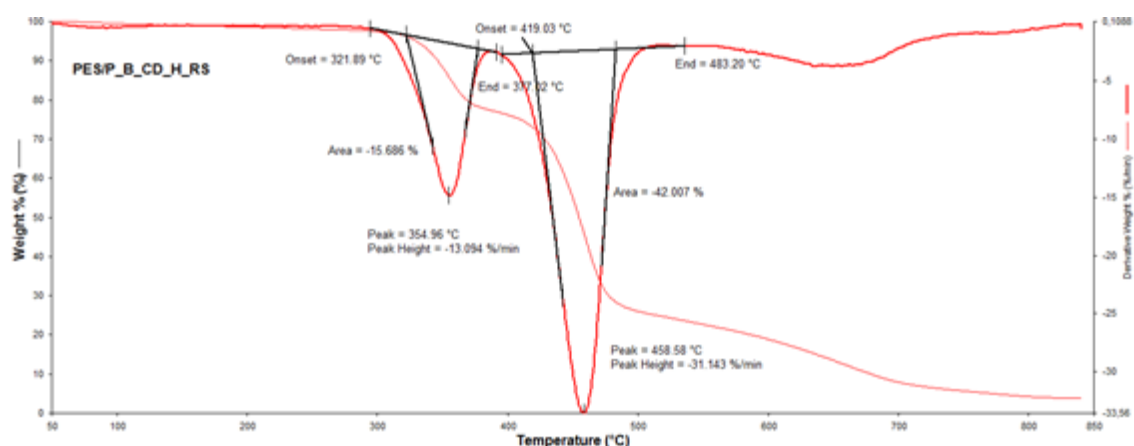
Na slici 43 prikazana je TG krivulja uzorka P_B_CD_S_MW te njezina prva derivacija (dTG). Iz dTG krivulje jasno vidimo da se stupanj dekompozicije uzorka odvija u jednom razgradbenom stupnju. Vrhunac razgradnje odvija se pri 348.96°C uz gubitak mase od 63.285 %/min.



Slika 44. Prikaz TG krivulja uzoraka PES/pamuka, PES/P_B_CD_H_RS, PES/P_B_CD_H_RS_opr, PES/P_B_CD_H_MW, PES/P_B_CD_H_MW_opr

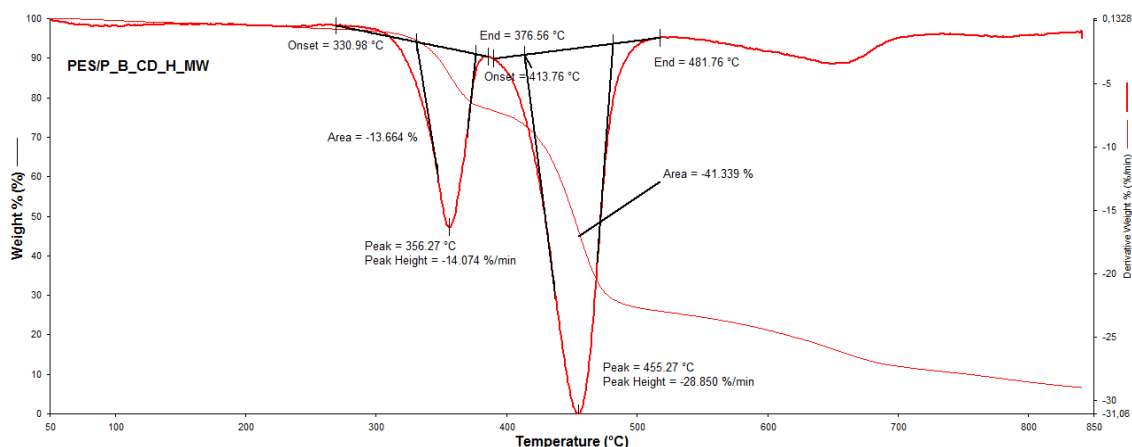
Slika 44 prikazuje TG krivulje neobrađenog PES/pamučnog materijala i uzoraka koji su obrađivani u kupelji s inkluzijskim kompleksom β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca čije je kompleksiranje pripremljeno u hladnjaku, a vezivanje je provedeno uz 1,2,3,4-BTCA primjenom konvekcijskog i mikrovalnog način zagrijavanja i termokondenziranja. Iz dobivenih krivulja jasno je vidljivo da najveću termičku stabilnost ima uzorak PES/P_B_CD_H_MW čiji je ostatak na 800°C 8.047 %. Nakon provedenoga procesa

pranja dolazi do gubitka tog svojstva što je vidljivo iz TG krivulje te ostatka na 800°C. Uzorak PES/P_B_CD_H_RS također u odnosu na neobrađen pokazuje povećanu termičku stabilnost i ostatak na 800°C od 4.223 %, a nakon provedenoga ciklusa pranja se smanjuje što ukazuje na djelomično otpuštanje β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca s površine materijala.



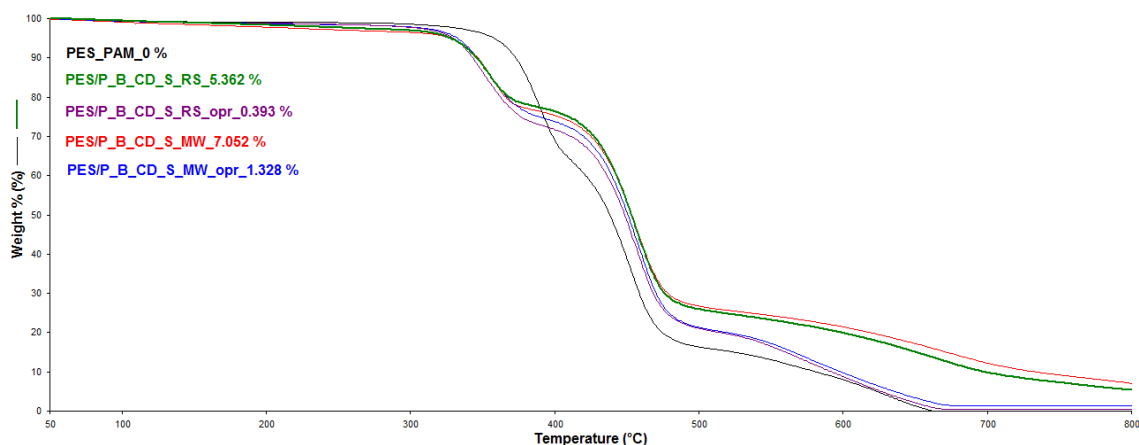
Slika 45. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_B_CD_H_RS

Na slici 45 prikazana je TG krivulja uzorka PES/P_B_CD_H_RS te njezina prva derivacija (dTG). Iz krivulje je vidljivo da se dinamička razgradnja uzorka odvija u dva razgradbena stupnja. Prvi stupanj razgradnje počinje na 321.89°C pri čemu je došlo do dekompozicije materijala, a najveća dinamika razgradnje zabilježena je pri 354.96°C uz gubitak mase od 13.094 %/min. Drugi stupanj dinamičke razgradnje počinje na 419.03°C, najveća dinamika razgradnje je zabilježena na 458.58°C uz gubitak mase 31.143 %/min što upućuje na dekompoziciju poliesterske i pamučne komponente.



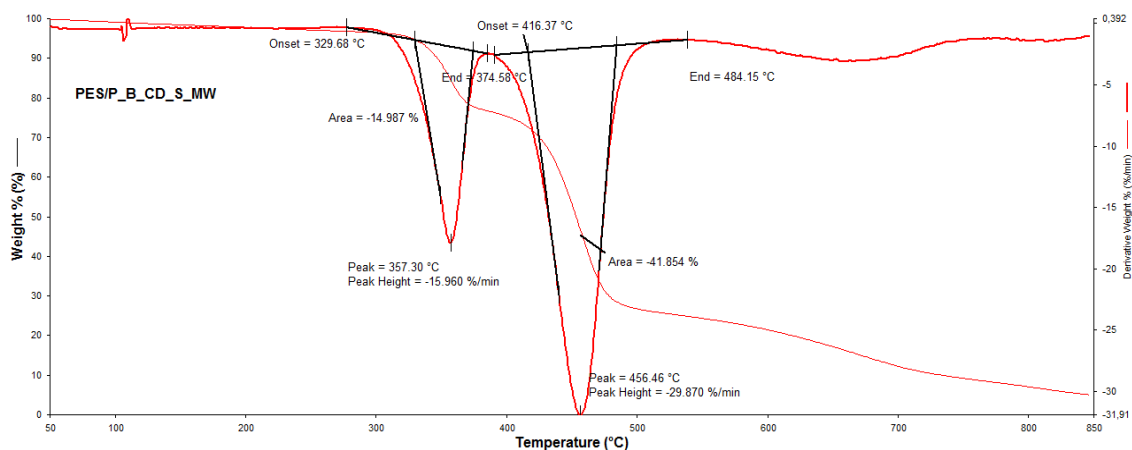
Slika 46. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_B_CD_H_MW

Slika 46 prikazuje TG krivulju i njenu prvu derivaciju (dTG) uzorka PES/P_B_CD_H_MW. Iz krivulje je vidljivo da se dinamička razgradnja uzorka odvija u dva razgradbena stupnja. Vrhunac razgradnje prvog stupnja je pri 356.27°C uz gubitak mase od 14.074 %/min. Drugi stupanj dinamičke razgradnje počinje pri temperaturi 413.76°C, a vrhunac razgradnje je pri 455.27°C uz gubitak mase 28.85 %/min što upućuje na dekompoziciju poliesterske i pamučne komponente.



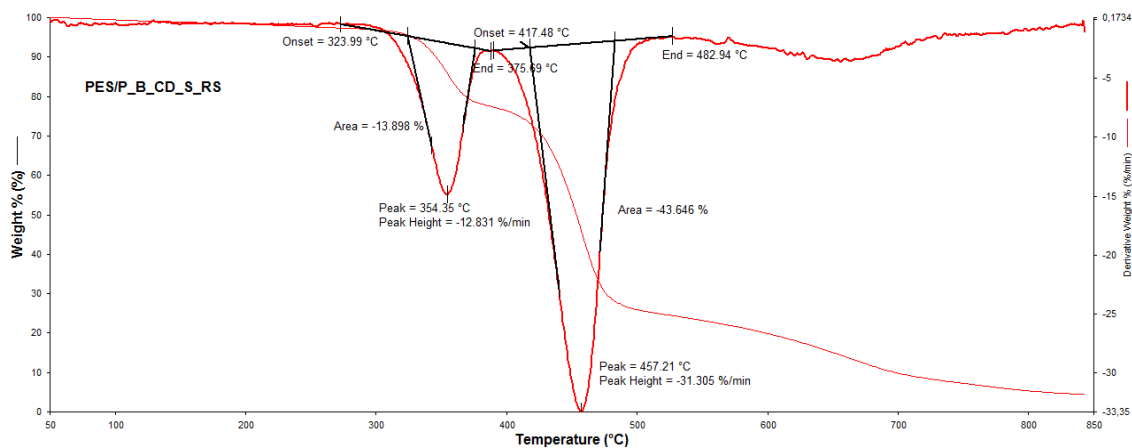
Slika 47. Prikaz TG krivulja uzoraka PES/pamuka, PES/P_B_CD_S_RS, PES/P_B_CD_S_RS_opr, PES/P_B_CD_S_MW, PES/P_B_CD_S_MW_opr

TG krivulje prikazane na slici 47 jasno pokazuju da je najveća toplinska stabilnost postignuta kod uzorka PES/P_B_CD_S_MW čiji je ostatak na 800°C 7.052%. Nakon provedenoga ciklusa pranja kod istog uzorka ostatak se smanjio na 1.328%.



Slika 48. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_B_CD_S_MW

Na slici 48 prikazana je TG krivulja uzorka PES/P_B_CD_S_MW te njena prva derivacija. Iz krivulje je vidljivo da se dinamička razgradnja uzorka odvija u dva razgradbena stupnja. Početak dinamičke razgradnje prvog stupnja je pri 329.68°C pri čemu je došlo do početka dekompozicije materijala što uključuje toplinsku razgradnju pamučne i poliesterske komponente uz gubitak kristalne veze. Vrhunac razgradnje prvog stupnja je pri 357.30°C uz gubitak mase od 15.96 %/min. Drugi stupanj dinamičke razgradnje počinje pri temperaturi 416.37°C. Vrhunac razgradnje je pri 456.46°C uz gubitak mase 29.87 %/min što upućuje na dekompoziciju poliesterske i pamučne komponente.



Slika 49. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_B_CD_S_RS

Slika 49 pokazuje TG krivulju i njenu prvu derivaciju uzorka PES/P_B_CD_S_RS. Iz krivulja je vidljivo da se dinamika razgradnje odvija u dva razgradbena stupnja. Prvi stupanj razgradnje počinje na 323.99°C pri čemu je došlo do dekompozicije materijala, a najveća dinamika razgradnje zabilježena je pri 354.35°C uz gubitak mase od 12.831

%/min. Drugi stupanj dinamičke razgradnje počinje na 417.48°C, najveća dinamika razgradnje je zabilježena na 457.21°C uz gubitak mase 31.305 %/min što upućuje na dekompoziciju poliesterske i pamučne komponente.

5. ZAKLJUČCI

S ciljem praćenja prisutnosti inkluzijskih kompleksa β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca na površini celuloznog materijala obrađenog primjenom konvencionalnog i mikrovalnog načina zagrijavanja istražena je morfologija površine uzoraka primjenom SEM-a. Iz prikazanih SEM slika jasno je vidljivo da je kod svih uzoraka došlo do prekrivanja površine česticama i aglomeratima inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrina – eteričnog ulja čajevca. Kod svih uzoraka nakon provedenoga ciklusa održavanja vidljiva je prisutnost čestica β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca na površini i u strukturi. Možemo zaključiti da je primjenom umreživača 1,2,3,4 - BTCA došlo do vezivanja inkluzivnog kompleksa β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca na površinu celuloznog materijala.

Kod uzoraka PES/PAM nakon obrade najveće količine čestica β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca nakon provedenoga ciklusa pranja vidljive su kod uzorka čija je obrada provedena djelovanjem mikrovalne energije (PES/P_B_CD_S_MW_opr)

Iz FTIR-ATR spektralnih vrpca jasno su vidljive promjene nastale uslijed procesa vezivanja celuloze s 1,2,3,4-BTCA i ciklodekstrina. Nastajanjem izrazitih pikova u području 1721 cm^{-1} potvrđuje se prisutnost esterskih veza. Izračunom stupnja esterifikacije vidljivo je da uzorak P_B_CD_H_RS ima najviši 51.30%, potom uzorak P_B_CD_H_MW 51.10%, P_B_CD_S_RS, 50.74% te P_B_CD_S_MW, 50.33%. S obzirom na dobivene vrijednosti možemo zaključiti da je kod uzoraka došlo do vezivanja celuloze i inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca posredstvom 1,2,3,4-BTCA. Nakon provedenog postupka pranja vidljivi su pikovi u području 1721 cm^{-1} i 1564 cm^{-1} koji potvrđuju postojanost vezanja β -ciklodekstrina – eteričnog ulja čajevca i celuloze. Navedena tvrdnja je vidljiva kroz stupanj esterifikacije koji se kod svih uzoraka neznatno smanjio.

Na spektralnim vrpčama uzoraka mješavine PES/pamuka obrađenih s β -ciklodekstrinom i eteričnim uljem čajevca uz 1,2,3,4-BTCA vidljive su promjene u području 1571 cm^{-1} gdje su prisutni karboksilat anioni dok kod neobrađenog uzorka u tom području se pojavljuje pik znatno manjeg intenziteta. S obzirom da se radi o mješavini PES/pamuka pojava pika u području 1720 cm^{-1} vidljiva je i na neobrađenom uzorku koji proizlazi od prisutnih esterskih grupa u poliesterskom dijelu uzorka. U valnom području 1157 cm^{-1} vidljivo je povećanje intenziteta što upućuje na nastale

promjene uslijed istezanja unutar prisutnih C=O skupina u inkluzijskom kompleksu β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca. Nakon provedenih ciklusa pranja još uvijek su vidljive promjene nastale uslijed obrade što potvrđuje njenu postojanost.

Iz TG krivulja pamučnih uzoraka obrađenih inkluzijskim kompleksom pripremljenim uz odležavanje u hladnjaku vidljivo je da uzorak P_B_CD_H_MW ima najveći ostatak na 800°C od 8.829%. Razlika između uzoraka sušenih i termokondenziranih primjenom rasteznog sušionika i mikrovalova je vidljiva kroz ostatak i izgled samih TG krivulja te možemo zaključiti da uzorci obrađeni u mikrovalnoj pokazuju veću termičku stabilnost. Nakon provedenoga ciklusa pranja kod svih ispitivanih uzoraka dolazi do pada toplinske stabilnosti.

TG krivulje neobrađenog pamučnog materijala i uzoraka koji su obrađivani u kupelji s inkluzijskim kompleksom β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca čije je kompleksiranje pripremljeno u sušioniku, a vezivanje je provedeno uz 1,2,3,4-BTCA primjenom konvekcijskog i mikrovalnog način zagrijavanja i termokondenziranja ukazuju da uzorak P_B_CD_S_RS ima najveći ostatak na 800°C od 6.128 %, dok uzorak P_B_CD_S_MW također pokazuje izrazitu toplinsku stabilnost uz ostatak od 5.648 % na 800°C. Razlika između uzoraka sušenih i termokondenziranih primjenom rasteznog sušionika i mikrovalova je neznatna.

TG krivulje neobrađenog PES/pamućnog materijala i uzoraka koji su obrađivani u kupelji s inkluzijskim kompleksom β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca čije je kompleksiranje pripremljeno u hladnjaku, a vezivanje je provedeno uz 1,2,3,4-BTCA primjenom konvekcijskog i mikrovalnog način zagrijavanja i termokondenziranja ukazuju da najveću termičku stabilnost ima uzorak PES/P_B_CD_H_MW čiji je ostatak na 800°C 8.047 %. Nakon provedenoga procesa pranja dolazi do gubitka tog svojstva što je vidljivo iz TG krivulje te ostatka na 800°C. Uzorak PES/P_B_CD_H_RS također u odnosu na neobrađen pokazuje povećanu termičku stabilnost i ostatak na 800°C od 4.223 %, a nakon provedenoga ciklusa pranja se smanjuje što ukazuje na djelomično otpuštanje β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca s površine materijala.

Iz TG krivulje je vidljiva dobra toplinska stabilnost uzorka PES/P_B_CD_S_MW čiji je ostatak na 800°C 7.052%. Nakon provedenoga ciklusa pranja kod istog uzorka ostatak se smanjio na 1.328%.

Dobiveni rezultati ukazuju da postoji značajan potencijal primjene istraživanih postupaka obrade s ciljem postizanja postojanog vezivanja inkluzijskog kompleksom β -ciklodekstrin – eterično ulje čajevca s celulozom uz 1,2,3,4-BTCA primjenom

mikrovalnog način zagrijavanja što smanjuje utrošak energije i omogućava finu raspodjelu čestica po površini materijala.

6. LITERATURA

- [1] Čunko, R., Andrassy, M.: Vlakna, Čakovec, Zrinski, 2005 (udžbenik).
- [2] <http://www.may.com.tr/urun/may505>, pristupljeno 29.05.2018.
- [3] <https://bs.wikipedia.org/wiki/Celuloza>, pristupljeno 29.05.2018.
- [4] http://www.wikiwand.com/tr/Polietilen_tereftalat, pristupljeno 29.05.2018.
- [5] Gabelica V, Galic N, De Pauw E: On the Specificity of Cyclodextrin Complexes Detected by Electrospray Mass Spectrometry. J Am Soc Mass Spectrom, 13 (2002), 946-953.
- [6] <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D0%BA%D1%81%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%BD%D0%B8>
pristupljeno 10.06.2018.
- [7] Šimić, Sara; Izolacija antioksidativnih sastavnica biljke Medicago sativa L. primjenom cikloheksana / završni rad - diplomski/integralni studij, Zagreb : Farmaceutsko-biokemijski, 06.07. 2015, 46 str. Voditelj: Jug, Mario.
- [8] Đorđević D, Novaković M, Konstantinović S: Primjena cikloheksana u oblasti tekstila. Hem. Ind. 60 (2006) 9-10, 259-268
- [9] https://www.researchgate.net/figure/Structure-for-a-beta-cyclodextrin-molecule-Procedures-The-methods-used-for-this-work-are_fig1_283533569 pristupljeno 10.06.2018.
- [10] Davis, M.E., Brewster, M.E.: Cyclodextrin-based Pharmaceuticals: Past, Present and Future, Nature Rev. Drug Dis. 3 (2004), 1023-1035
- [11] Martin del Valle EM. Cyclodextrins and their uses: a review. Process Biochemistry 39 (2004) 9, 1033–1046.
- [12] <http://hr.cydextrin2.com/beta-cyclodextrin> pristupljeno 11.06.2018.
- [13] Matijević I. i sur.: Kozmetička sredstva na tekstilu: kozmetotekstilije, Tekstil 65 (1-2) 1-12 (2016.)
- [14] Flinčec Grgac, S., Katović, D., Bischof Vukušić, S.: Wellness – novi trend i u tekstilnoj industriji, Tekstil, 54 (2005) 1, 12- 19

- [15] https://hr.wikipedia.org/wiki/Limunska_kiselina *pristupljeno 11.06.2018.*
pristupljeno 17.06.2018.
- [16] Šauperl O. i sur.: Utjecaj mercerizacije na umrežavanje celuloze 1,2,3,4 butantetrakarboksilnom kiselinom (BTCA), Tekstil, 51 (2002.) 10, 455-462
- [17] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/257303?lang=en®ion=HR>
pristupljeno 17.06.2018.
- [18] Bischof Vukušić S. i sur.: Polikarboksilne kiseline u obradi protiv gužvanja, Tekstil, 48 (1999) 11, 549-560
- [19] Katović, D., Bischof-Vukušić, S., Flinčec Grgac, S.: Primjena mikrovalova u procesima oplemenjivanja, Tekstil, 54 (2005) 7, 313-325
- [20] Flinčec Grgac, S.: Utjecaj aluminosilikatnih mikroporoznih struktura na višefunkcionalna svojstva celuloznih materijala / doktorska disertacija, Zagreb, Hrvatska : Tekstilno - tehnološki fakultet, 04.07. 2012, 246 str. Voditelj: Katović, Drago ; Katović, Andrea.
- [21] Bruker AXS Microanalysis GmbH, QUANTAX, User Manual
- [22] http://tekstil.hist.hr/show_rad.php?radid=1129, *pristupljeno 11.06.2018.*
- [23] Guenzler, H. i Gremlich, H.-U.: Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Zagreb, Školska knjiga, 2006
- [24] Predavanja iz kolegija "Ekološko oplemenjivanje", održana na Tekstilno-tehnološkom fakultetu u akademskoj godini 2016/2017
- [25] <https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos:79/preview>,
pristupljeno 17.06.2018.
- [26] Mahmood, A. et.al. : β -CD based hydrogel microparticulate system to improve the solubility of acyclovir: Optimization through *in-vitro*, *in-vivo* and toxicological evaluation, Journal of Drug Delivery Science and Technology, 36 (2016), 75-88

1. PRILOG: POPIS KRATICA

BTCA	1,2,3,4, butantetrakarboksilna kiselina
CD	ciklodekstrin
α -CD	α -ciklodekstrin
β -CD	β -ciklodekstrin
γ - CD	γ - ciklodekstrin
DMT	dimetiltereftalat
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTA	diferencijalna termalna analiza
dTG	prva derivacija termogravimetrijske krivulje
FE-SEM	skenirajući elektronski mikroskop
FT-IR	spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom signala
MCT- β -CD	monoklortriazinil- β -ciklodekstrin
PCA	polikarboksilna kiselina
PES	poliester
PET	poli(etilen-tereftalat)
TGA	termogravimetrijska analiza